



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

PUSA







# BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER  
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON  
BERNHARD PRAGER UND PAUL JACOBSON

UNTER STÄNDIGER MITWIRKUNG VON  
PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

## VIERTER BAND

ACYCLISCHE SULFINSAUREN UND SULFONSAUREN. ACYCLISCHE AMINE,  
HYDROXYLAMINE, HYDRAZINE UND WEITERE VERBINDUNGEN MIT STICK-  
STOFF-FUNKTIONEN. ACYCLISCHE C-PHOSPHOR-, C-ARSEN-, C-ANTIMON-,  
C-WISMUT-, C-SILICIUM-VERBINDUNGEN UND METALLORGANISCHE VER-  
BINDUNGEN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the  
Alien Property Custodian under License No. A-3.

Photo-Lithoprint Reproduction  
**EDWARDS BROTHERS, INC.**

PUBLISHERS  
ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN

**LAG VON JULIUS SPRINGER**

1922

**Mitarbeiter der Redaktion:**

PAUL SCHMIDT  
DORA STERN  
GEORG COHN  
CORNELIA LORIA  
KONRAD ILBERG  
GREGOR BRILLANT  
FRIEDRICH RICHTER  
FRITZ HOEHN  
MARIE STOJANOVA

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1922 by Julius Springer in Berlin.

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1942, pursuant to law.

# Inhalt.

## Erste Abteilung.

### Acyclische Verbindungen

(Schluß).

#### V. Sulfinsäuren.

	Seite		Seite
<b>A. Monosulfinsäuren.</b>		<b>C. Oxysulfinsäure.</b>	
Monosulfinsäuren $C_n H_{2n+2} O_2 S$ . . . .	1	Äthanol-(1)-sulfinsäure-(2) . . . . .	3
<b>B. Disulfinsäuren.</b>			
Disulfinsäuren $C_n H_{2n+2} O_4 S_2$ . . . .	2		

#### VI. Sulfonsäuren.

<b>A. Monosulfonsäuren.</b>		<b>E. Oxo-sulfonsäuren.</b>	
1. Monosulfonsäuren $C_n H_{2n+2} O_3 S$ . . .	4	1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.	
Methansulfonsäure . . . . .	4	a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n} O$ . . . . .	18
Äthansulfonsäure . . . . .	5	b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-2} O$ . . . . .	21
Sulfonsäuren $C_3 H_8 O_3 S$ . . . . .	7	2. Sulfonsäuren einer Dioxo-Verbindung.	
Sulfonsäuren $C_4 H_{10} O_3 S$ . . . . .	8	Propanon-trisulfonsäure-(1.1.3) . . . . .	21
Isopentansulfonsäure $C_5 H_{12} O_3 S$ . . .	8		
Sulfonsäuren $C_6 H_{14} O_3 S$ . . . . .	9	<b>F. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.</b>	
Sulfonsäuren $C_7 H_{16} O_3 S$ . . . . .	9	1. Sulfonsäuren der Monocarbon-säuren.	
Octansulfonsäure $C_8 H_{18} O_3 S$ . . . . .	9	Sulfonsäuren der Monocarbon-säuren	
2. Monosulfonsäuren $C_n H_{2n} O_3 S$ . . . .	9	$C_n H_{2n} O_2$ . . . . .	21
3. Monosulfonsäure $C_n H_{2n-2} O_3 S$ . . . .	10	Sulfoessigsäure . . . . .	21
<b>B. Disulfonsäuren.</b>		Sulfonsäuren der Propansäure $C_3 H_6 O_2$ . . . . .	22
1. Disulfonsäuren $C_n H_{2n+2} O_6 S$ . . . .	10	Sulfonsäuren der Carbonsäuren $C_4 H_8 O_2$ usw. . . . .	23
2. Disulfonsäure $C_n H_{2n} O_6 S$ . . . . .	13	2. Sulfonsäuren der Dicarbon-säuren.	
<b>C. Trisulfonsäuren.</b>		a) Sulfonsäuren der Dicarbon-säuren $C_n H_{2n-2} O_4$ (z. B. Sulfobernsteinsäure) . . . . .	25
Trisulfonsäuren $C_n H_{2n+2} O_9 S_3$ . . . .	13	b) Sulfonsäure einer Dicarbon-säure $C_n H_{2n-4} O_4$ . . . . .	26
<b>D. Oxy-sulfonsäuren.</b>		Fumarsäuresulfonsäure . . . . .	26
1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.			
Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_n H_{2n+2} O$ (z. B. Isäthionsäure $C_2 H_4 O_4 S$ ) . . . . .	13		
2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.			
Sulfonsäure der Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n+2} O_2$ . . . . .	17		

## VII. Seleninsäuren und Selenonsäuren.

	Seite		Seite
Methanseleninsäure . . . . .	27	Äthan-diselenonsäure-(1.2) . . . . .	27
Äthanseleninsäure . . . . .	27		

## VIII. Amine.

Nomenklatur der Amine, ihrer funktionellen Derivate und ihrer Substitutionsprodukte	28
---	----

## A. Monoamine.

(Einwertige Amine.)

1. Monoamine $C_nH_{2n+3}N$ . . . . .	30
Methylamin . . . . .	32
Methylderivate des Methylamins (Dimethylamin, Trimethylamin, Trimethylaminoxid, Tetramethylammoniumhydroxyd) . . . . .	39
Kuppelungsprodukte aus Methylamin und Oxoverbindungen (z. B. Methylaminomethylalkohol, Methylisocyanid) . . . . .	54
Methylaminderivate von Monocarbonsäuren (z. B. N-Methylformamid, N-Methylacetamid, N,N-Dimethylacetamid, Acrylsäure-methylamid) . . . . .	58
Methylaminderivate von Polycarbonsäuren (z. B. N-Methyloxamidsäure, N-Methyl-oxamid, N-Methyl-succinamidsäure, N,N'-Dimethyl-succinamid, N-Methylfumaramidsäure, Aconitsäure-tris-methylamid) . . . . .	60
Methylaminderivate der Kohlen-säure (z. B. N-Methylurethan, N-Methylharnstoff, N,N'-Dimethylharnstoff, $\omega$ -Methylbiuret, Methylcyanamid, Methylguanidin, N-Methylthiocarbamidsäure, N,N-Dimethylurethan, N,N-Dimethylharnstoff, Dimethylcyanamid, N,N-Dimethylguanidin, Methylisocyanat, Methylsenföhl) . . . . .	64
Methylaminderivate weiterer Oxy-carbonsäuren (z. B. N,N'-Dimethyl-lactamidin, Citronensäuretrismethylamid) . . . . .	79
Methylaminderivate von Oxocarbonsäuren (z. B. Bis-[dimethylamino]-essigsäure-methylester, $\beta$ -[Methylamino]-buttersäure-äthylester) . . . . .	80
Methylaminderivate von anorganischen Säuren (z. B. N-Chlor-methylamin, N-Chlor-dimethylamin, N-Brom-dimethylamin, N,N-Dimethylsulfamidsäure, N-Nitroso-dimethylamin, N-Nitro-dimethylamin, Phosphorsäure-dichlorid-methylamid) . . . . .	82
Äthylamin . . . . .	87

Funktionelle Derivate des Äthylamins (z. B. Methyläthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Tetraäthylammoniumhydroxyd, Äthylisocyanid, N-Äthylacetamid, N-Äthylurethan, N-Äthylharnstoff, N-Äthylthiocarbamidsäure, Äthylisocyanat, Äthylsenföhl, N-Chlor-äthylamin, N-Nitroso-diäthylamin) . . . . .	94
C-Substitutionsprodukte des Äthylamins (z. B. $\beta$ -Chlor-äthylamin, $\beta$ -Brom-äthylamin, Bis-[ $\beta$ -brom-äthyl]-amin, Methyl-[ $\beta$ , $\beta$ -dinitro-äthyl]-amin) . . . . .	132
Propylamin $C_3H_7N$ . . . . .	136
Isopropylamin $C_3H_7N$ . . . . .	152
Amine $C_4H_{11}N$ (Butylamin, sek. Butylamine, Isobutylamin, tert. Butylamin usw.) . . . . .	156
Amine $C_5H_{13}N$ (n-Amylamin, sek. n-Amylamine, d-Amylamin, tert. Amylamin, [ $\alpha$ , $\beta$ -Dimethylpropyl]-amin, Isoamylamin, [tert.-Butyl-methyl]-amin) . . . . .	175
Amine $C_6H_{15}N$ . . . . .	188
Amine $C_7H_{17}N$ . . . . .	193
Amine $C_8H_{19}N$ . . . . .	196
Amine $C_9H_{21}N$ . . . . .	198
Amine $C_{10}H_{23}N$ . . . . .	199
Amine $C_{11}H_{25}N$ usw. . . . .	199
2. Monoamine $C_nH_{2n+1}N$ . . . . .	203
Vinylamin . . . . .	203
Amine $C_3H_5N$ (Allylamin usw.) . . . . .	205
Amine $C_4H_7N$ . . . . .	220
Amine $C_5H_9N$ usw. . . . .	222
3. Monoamine $C_nH_{2n-1}N$ . . . . .	228

## B. Diamine.

(Zweiwertige Amine.)

1. Diamine $C_nH_{2n+4}N_2$ . . . . .	229
Methylen-diamin . . . . .	230
Äthylendiamin . . . . .	231
Diamine $C_3H_{10}N_2$ (Propylen-diamin, Trimethylen-diamin) . . . . .	257
Diamine $C_4H_{14}N_2$ (z. B. Putrescin) . . . . .	264
Diamine $C_5H_{18}N_2$ (z. B. Cadaverin) . . . . .	266
Diamine $C_6H_{22}N_2$ usw. . . . .	269
2. Diamine $C_nH_{2n+2}N_2$ . . . . .	273

## C. Triamin.

(Dreiwertiges Amin.)

$\alpha,\beta,\gamma$ -Triamino-propan . . . . .	274
--	-----

	Seite
<b>D. Oxy-amine.</b>	
(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Amine sind.)	
1. <i>Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen.</i>	
a) <i>Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen</i> $C_n H_{2n+2} O$ . . . . .	274
Aminoderivate des Äthanol- $C_2 H_5 O$ (z. B. $\beta$ -Amino-äthylal- kohol, Cholin, $\beta$ -Amino-äthyl- mercaptan) . . . . .	274
Aminoderivate der Monoxy-Ver- bindungen $C_3 H_7 O$ . . . . .	288
Aminoderivate der Monoxy-Ver- bindungen $C_4 H_9 O$ . . . . .	291
Aminoderivate der Monoxy-Ver- bindungen $C_5 H_{11} O$ . . . . .	293
Aminoderivate der Monoxy-Ver- bindungen $C_6 H_{13} O$ (z. B. Di- acetonalkamin) . . . . .	295
Aminoderivate der Monoxy-Ver- bindungen $C_7 H_{15} O$ . . . . .	299
Aminoderivate der Monoxy-Ver- bindungen $C_8 H_{17} O$ usw. . . . .	299
b) <i>Aminoderivat einer Monoxy-Ver- bindung</i> $C_n H_{2n} O$ . . . . .	301
6-Dimethylamino-2.6-dimethyl- hepten-(1)-ol-(4) . . . . .	301
2. <i>Aminoderivate der Dioxy- Verbindungen.</i>	
Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n+2} O_2$ . . . . .	301
Aminoderivate der Dioxy-Ver- bindungen $C_3 H_7 O_2$ . . . . .	301
Aminoderivate einer Dioxy-Ver- bindung $C_4 H_9 O_2$ . . . . .	303
3. <i>Aminoderivat einer Trioxy- Verbindung.</i>	
Aminoderivat des 2-Methylol-propan- diols-(1.3) $C_4 H_{10} O_3$ . . . . .	303
4. <i>Aminoderivate der Tetraoxy- Verbindungen.</i>	
5-Amino-pentantetrole-(1.2.3.4) (Arabin- amin, Xylamin) . . . . .	304
5. <i>Aminoderivate der Pentoxy- Verbindungen.</i>	
Aminoderivate der Pentoxy-Verbin- dungen $C_6 H_{14} O_5$ . . . . .	305
6-Amino-hexanpentole-(1.2.3.4.5) (Glykamin, Mannamin, Galakt- amin) . . . . .	305
Dulcitolamin . . . . .	307

	Seite
<b>E. Oxo-amine.</b>	
(Verbindungen, die zugleich Oxo- Verbindungen und Amine sind.)	
<i>Aminoderivate der Mono-oxo- Verbindungen.</i>	
a) <i>Aminoderivate der Mono-oxo-Verbin- dungen</i> $C_n H_{2n} O$ . . . . .	307
Aminoderivate des Äthanals $C_2 H_4 O$ (Aminoacetaldehyd und Derivate) . . . . .	307
Aminoderivate der Mono-oxo- Verbindungen $C_3 H_6 O$ (z. B. Aminopropionaldehyd, Ami- noacetone) . . . . .	312
Aminoderivate der Mono-oxo-Ver- bindungen $C_4 H_8 O$ . . . . .	319
Aminoderivate der Mono-oxo-Ver- bindungen $C_5 H_{10} O$ . . . . .	320
Aminoderivate der Mono-oxo-Ver- bindungen $C_6 H_{12} O$ (z. B. Di- acetonamin) usw. . . . .	321
b) <i>Aminoderivate der Mono-oxo-Verbin- dungen</i> $C_n H_{2n-2} O$ . . . . .	326
c) <i>Aminoderivat einer Mono-oxo-Ver- bindung</i> $C_n H_{2n-4} O$ . . . . .	326
<b>F. Oxy-oxo-amine.</b>	
1. <i>Aminoderivate der Oxy-oxo-Ver- bindungen mit 2 Sauerstoffatomen.</i>	
a) <i>Aminoderivat einer Oxy-oxo-Ver- bindung</i> $C_n H_{2n} O_2$ . . . . .	327
Aminoderivat des Propanol-(2)- als $C_3 H_6 O_2$ ( $\beta$ -Amino-milch- säurealdehyd und Derivate) . . . . .	327
b) <i>Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbin- dungen</i> $C_n H_{2n-2} O_2$ . . . . .	328
2. <i>Aminoderivate der Oxy-oxo-Ver- bindungen mit 5 Sauerstoffatomen.</i>	
Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbin- dungen $C_n H_{2n} O_5$ . . . . .	328
Aminoderivate der Oxy-oxo-Ver- bindungen $C_6 H_{12} O_5$ (d-Glykos- amin, Fructosamine) . . . . .	328
<b>G. Amino-carbonsäuren (Aminosäuren).</b>	
Allgemeines . . . . .	332
1. <i>Aminoderivate der Monocarbon- säuren.</i>	
a) <i>Aminoderivate der Monocarbon- säuren</i> $C_n H_{2n} O_2$ . . . . .	333
Aminoessigsäure (Glycin) und De- rivat (z. B. Sarkosin, Betain, Acetursäure, Hydantoinsäure, Kreatin, Diglykolamidsäure, Triglykolamidsäure, Glycylgly- cin, Diglycylglycin, Triglycyl- glycin, „Biuretbase“) . . . . .	333
$\alpha$ -Amino-propionsäuren (Alanine)	381
$\beta$ -Amino-propionsäure ( $\beta$ -Alanin)	401

	Seite		Seite
Diaminopropionsäuren . . . . .	405	Aminoderivate der Oxy-carbon-	
Aminoderivate der Butansäure		säuren $C_4H_7O_4$ (z. B. d-, l- und	
$C_4H_7O_4$ . . . . .	408	dl-Isoserin, d-Serin, l-Serin,	
Aminoderivate der Methylpropan-		l-Cystein, l-Cystin, dl-Serin,	
säure $C_4H_7O_4$ . . . . .	414	dl-Cystein) . . . . .	503
Aminoderivate der Pentansäure		Aminoderivate der Oxy-carbon-	
$C_5H_{10}O_4$ (z. B. Ornithin, Argi-		säuren $C_5H_9O_4$ . . . . .	513
nin) . . . . .	416	Aminoderivate der Oxy-carbon-	
$\alpha$ -Amino-methyl-äthyl-essig-		säuren $C_5H_{10}O_4$ usw. . . . .	518
säuren $C_5H_{11}O_4N$ . . . . .	425	2. Aminoderivate der Oxy-carbon-	
Aminoderivate der 2-Methyl-bu-		säuren mit 4 Sauerstoffatomen.	
tansäure-(4) $C_5H_{10}O_4$ (z. B.		$\gamma$ , $\delta$ -Dioxy- $\alpha$ -amino-n-valeriansäure. . . . .	521
Valin) usw. . . . .	426	3. Aminoderivate der Oxy-carbon-	
Aminoderivate der Monocarbon-		säuren mit 5 Sauerstoffatomen.	
säuren $C_6H_{12}O_4$ (z. B. Lysin,		Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren	
Leucin, Isoleucin, Alloisoleu-		$C_nH_{2n-2}O_5$ . . . . .	521
cin) . . . . .	432	4. Aminoderivate der Oxy-carbon-	
Aminoderivate der Monocarbon-		säuren mit 6 Sauerstoffatomen.	
säuren $C_7H_{14}O_4$ usw. . . . .	459	a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren	
b) Aminoderivate der Monocarbon-		$C_nH_{2n}O_6$ . . . . .	522
säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	466	Glykosaminsäuren $C_6H_{13}O_6N$ . . . . .	522
2. Aminoderivate der Dicarbon-		b) Aminoderivate einer Oxy-carbonsäure	
säuren.		$C_nH_{2n-2}O_6$ . . . . .	523
a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren		5. Aminoderivate der Oxy-carbon-	
$C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	469	säuren mit 7 Sauerstoffatomen.	
Aminomalonsäure $C_3H_5O_4N$ . . . . .	469	Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren	
d-Asparaginsäure $C_4H_7O_4N$ und		$C_nH_{2n}O_7$ . . . . .	523
d-Asparagin . . . . .	471	Aminoderivate der Oxy-carbon-	
l-Asparaginsäure und Derivate		säuren $C_7H_{14}O_7$ . . . . .	523
(z. B. l-Asparagin) . . . . .	472	I. Amino-oxo-carbonsäuren.	
dl-Asparaginsäure und Derivate		1. Aminoderivate der Oxo-carbon-	
(z. B. dl-Asparagin) . . . . .	483	säuren mit 3 Sauerstoffatomen.	
Diaminobernsteinsäuren		Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren	
$C_4H_8O_4N_2$ . . . . .	486	$C_nH_{2n-2}O_3$ . . . . .	524
d-Glutaminsäure $C_5H_9O_4N$ . . . . .	488	2. Aminoderivate der Oxo-carbon-	
l-Glutaminsäure . . . . .	493	säuren mit 4 Sauerstoffatomen.	
dl-Glutaminsäure . . . . .	493	$\beta$ , $\gamma$ -Diamino- $\alpha$ , $\delta$ -diacetyl-n-valerian-	
Homosparaginsäuren . . . . .	494	säure-äthylester . . . . .	525
$\alpha$ -Amino-äthylmalonsäure . . . . .	495	3. Aminoderivate der Oxo-carbon-	
Aminoderivate der Dicarbon-		säuren mit 5 und mehr Sauerstoff-	
säuren $C_6H_{10}O_4$ . . . . .	495	atomen.	
Aminoderivate der Dicarbon-		Aminoderivate der 2-Methylsäure-buta-	
säuren $C_7H_{12}O_4$ . . . . .	497	non-(3)-säure-(1). . . . .	526
Aminoderivate der Octandisäure		Aminoderivat der 2-Methyl-pentanon-	
$C_8H_{14}O_4$ usw. . . . .	497	(4)-disäure . . . . .	526
b) Aminoderivate der Dicarbonsäuren		Aminoderivat der 2.5-Dimethyl-2.5-di-	
$C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	498	methylsäure-hexanon-(3)-disäure . . . . .	527
3. Aminoderivate der Tricarbon-		K. Amino-sulfonsäuren.	
säuren.		1. Aminoderivate der Monosulfon-	
Aminoderivate der Tricarbonsäuren		säuren.	
$C_nH_{2n-4}O_6$ . . . . .	501	Aminoderivate der Monosulfonsäuren	
4. Aminoderivate der Tetracarbon-		$C_nH_{2n+1}O_3S$ . . . . .	528
säuren.		$\beta$ -Amino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure	
$\beta$ , $\beta'$ -Diamino- $\alpha$ , $\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure . . . . .	502	(Taurin) $C_2H_5O_3NS$ . . . . .	528
H. Amino-oxy-carbonsäuren.		Aminoderivate der Propan-sul-	
1. Aminoderivate der Oxy-carbon-		fonsäuren $C_3H_5O_3S$ usw. . . . .	531
säuren mit 3 Sauerstoffatomen.			
Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren			
$C_nH_{2n}O_3$ . . . . .	503		

	Seite		Seite
<b>L. Amino-carbonsäuren-sulfon-säuren.</b>		<b>Akt. <math>\alpha</math>-Amino-propionsäure-<math>\beta</math>-sulfon-säure (akt. Cysteinsäure) <math>C_3H_5O_6NS</math></b>	<b>533</b>
<b>Inakt. <math>\beta</math>-Amino-propionsäure-<math>\alpha</math>-sulfon-säure (inakt. Isocysteinsäure) <math>C_3H_5O_6NS</math></b>	<b>533</b>	<b><math>\gamma</math>-Amino-buttersäure-<math>\alpha</math>-sulfonsäure <math>C_4H_7O_6NS</math></b>	<b>533</b>

## IX. Hydroxylamine.

<b>A. Monohydroxylamine.</b>		<b>D. Oxo-hydroxylamine.</b>	
<b>Monohydroxylamine <math>C_nH_{2n+3}ON</math></b>	<b>534</b>	(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Hydroxylamine sind.)	
N-Methyl-hydroxylamin	534	<b>1. Hydroxylaminderivat des 2-Methyl-pentanons-(4)</b>	<b>541</b>
N-Äthyl-hydroxylamin	535	<b>2. Hydroxylaminderivat des 2,6-Dimethyl-heptanons-(4)</b>	<b>541</b>
N-Propyl-hydroxylamin	537		
N-Isopropyl-hydroxylamin usw.	538	<b>E. Hydroxylamino-carbonsäuren.</b>	
<b>B. Dihydroxylamine.</b>		<b>a) Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren <math>C_nH_{2n}O_2</math></b>	<b>542</b>
<b>C. Oxy-hydroxylamine.</b>		Hydroxylamino-essigsäure	542
(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Hydroxylamine sind.)		Hydroxylaminderivate der Propionsäure $C_3H_7O_3$ usw.	542
<b>1. Hydroxylaminderivat einer Dioxy-Verbindung</b>	<b>540</b>	<b>b) Hydroxylaminderivat einer Monocarbonsäure <math>C_nH_{2n-2}O_2</math></b>	<b>545</b>
<b>2. Hydroxylaminderivat einer Trioxy-Verbindung</b>	<b>541</b>		

## X. Hydrazine.

<b>A. Monohydrazino-kohlenwasserstoffe.</b>		<b>b) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-2}O</math></b>	<b>555</b>
<b>Monohydrazine <math>C_nH_{2n+4}N_2</math></b>	<b>546</b>	<b>D. Hydrazino-carbonsäuren.</b>	
Methylhydrazin	546	<b>Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren <math>C_nH_{2n}O_2</math></b>	<b>556</b>
Äthylhydrazin	550	Hydrazinoessigsäure	556
Propylhydrazin usw.	552	$\alpha$ -Hydrazino-propionsäure usw.	557
<b>B. Oxy-hydrazin.</b>		<b>E. Hydrazino-oxo-carbonsäure.</b>	
(Verbindung, die zugleich Alkohol und Hydrazin ist.)		<b>Hydrazinoderivat des 3-Methylsäure-pentanons-(2) <math>C_6H_{10}O_3</math></b>	<b>561</b>
<b>Hydrazinoderivat des Äthanol <math>C_2H_5O</math></b>	<b>553</b>		
<b>C. Oxo-hydrazine.</b>			
(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Hydrazine sind.)			
<b>a) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n}O</math></b>	<b>553</b>		
Hydrazinoacetaldehyd usw.	553		

## XI. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus  $R \cdot N:NH$  ableitbar sind.)

<b>A. Azoderivate von Kohlenwasserstoffen.</b>		<b>B. Azo-carbonsäuren.</b>	
<b>Azomethan</b>	<b>562</b>	<b>Derivate der Diimid-isobuttersäure (z. B. Azoisobuttersäure)</b>	<b>562</b>
<b>Diazoäthansulfonsäure</b>	<b>562</b>		

## XII. Diazo-Verbindungen.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot N:N \cdot OH$ .)

<b>Oxy-methyl-diimid, „Methylazosäure“</b>	<b>564</b>
--	------------



## XIII. Azoxy-Verbindung.

(Verbindung, die von Typus  $R \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} : \text{NH}$  bzw.  $R \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \cdot \text{NH}$  oder  $R \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} : \text{NH}$  ableitbar ist.)

	Seite
Symm. Dinitro-tetramethylazoxymethan (?) . . . . .	565

## XIV. Nitramine, Isonitramine, Nitrosohydroxylamine.

(Verbindungen vom Typus  $X \cdot N_2O_2H$ .)

	Seite		Seite
<b>A. Verbindungen, die einmal die Gruppe <math>N_2O_2H</math> enthalten.</b>		<b>D. Verbindungen, welche außer der Gruppe <math>N_2O_2H</math> Oxosauerstoff enthalten.</b>	
a) Verbindungen $C_n H_{2n+2} O_2 N_2$ . . . . .	566	$\delta$ -Oxo- $\beta$ - $\zeta$ -bis-[nitrosohydroxylamino]- $\beta$ - $\zeta$ -dimethyl-heptan . . . . .	574
Methylnitrosohydroxylamin . . . . .	566		
Methylnitramin . . . . .	567	<b>E. Verbindungen, die außer der Gruppe <math>N_2O_2H</math> Carboxyle enthalten.</b>	
Äthylnitrosohydroxylamin . . . . .	569		
Äthylnitramin usw. . . . .	569	a) $N_2O_2H$ -Derivate von Monocarbonsäuren . . . . .	574
b) Verbindung $C_n H_{2n} O_2 N_2$ . . . . .	572	Isonitraminoessigsäure . . . . .	574
Pinakolinnitrimin-O-alkyläther . . . . .	572	Nitraminoessigsäure . . . . .	575
		$\alpha$ -Isonitramino-propionsäure . . . . .	576
<b>B. Verbindungen, die zweimal die Gruppe <math>N_2O_2H</math> enthalten.</b>		$\beta$ -Nitramino-propionsäure usw. . . . .	576
Äthylendinitramin . . . . .	572	b) $N_2O_2H$ -Derivat einer Oxo-carbonsäure $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-acetessigsäure-äthylester, $\alpha$ -Isonitramino-acetessigsäure-äthylester . . . . .	577
Trimethylendinitramin usw. . . . .	573		
<b>C. Verbindungen, die außer der Gruppe <math>N_2O_2H</math> Hydroxyle enthalten.</b>			
$\beta$ -Nitramino-äthylalkohol . . . . .	573		
[Trioxy-tert.-butyl]-nitrosohydroxylamin . . . . .	574		

## XV. Triazene.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot N:N \cdot NH_2$ .)

Dimethyltriazene, Diazoaminomethan . . . . .	578
--	-----

## XVI. Nitrosohydrazine.

(Verbindungen der Typen  $R \cdot NH \cdot NH \cdot NO$  und  $R \cdot N(NO) \cdot NH_2$ .)

$N'$ -Nitroso- $N$ - $N'$ -diäthyl-hydrazin- $N'$ -carbonsäureamid usw. . . . .	578
---	-----

## XVII. Tetrazene.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot NH \cdot N:N \cdot NH_2$ .)

Tetramethyltetrazene, Tetraäthyltetrazene usw. . . . .	579
--	-----

## XVIII. Dinitrosohydrazin.

(Verbindung vom Typus  $R \cdot N(NO) \cdot NH \cdot NO$ .)

$N \cdot N'$ -Dinitroso- $\alpha$ - $\alpha'$ -hydrazoisobuttersäure . . . . .	579
--	-----

## XIX. C-Phosphor-Verbindungen.

## 1. Phosphine.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot PH_2$ .)

<b>A. Monophosphine.</b>		Propylphosphin . . . . .	587
1. Monophosphine $C_n H_{2n+3} P$ . . . . .	580	Isopropylphosphin usw. . . . .	587
Methylphosphin . . . . .	580	2. Monophosphine $C_n H_{2n+1} P$ . . . . .	589
Äthylphosphin . . . . .	581		

	Seite		Seite
<b>B. Diphosphine.</b>		<b>D. Carboxy-phosphine.</b>	
Äthylen-bis-trimethylphosphoniumhydr- oxyd . . . . .	589	(Verbindungen, die zugleich Car- bonsäuren und Phosphine sind.)	
		Phosphine der Äthansäure $C_2H_4O_2$ . . .	590
<b>C. Oxy-phosphine.</b>		<b>E. Amino-phosphine.</b>	
(Verbindungen, die zugleich Alko- hole und Phosphine sind.)		(Verbindungen, die zugleich Amine und Phosphine sind.)	
Phosphine des Äthanols $C_2H_5O$ . . .	590	Phosphine des Aminoäthans $C_2H_7N$ . . .	590

### 2. Hydroxyphosphine.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot PH \cdot OH$  bzw.  $R \cdot PH_2O$ .)

Trimethylphosphinoxid . . . . .	591	Tripropylphosphinoxid . . . . .	592
Triäthylphosphinoxid . . . . .	592		

### 3. Phosphinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus  $R \cdot P^{III}(OH)_2$  bzw.  $R \cdot P^VH(:O) \cdot OH$ .]

<b>A. Monophosphinigsäuren der Kohlenwasserstoffe.</b>		<b>C. Phosphinigsäure einer Oxo-Ver- bindung.</b>	
Dimethylphosphinigsäure . . . . .	593	(Verbindung, die zugleich Keton und Phosphinigsäure ist.)	
Äthanphosphinigsäure (Äthylphosphinig- säure) usw. . . . .	593	Propanonphosphinigsäure . . . . .	594
<b>B. Phosphinigsäuren der Oxy-Ver- bindungen.</b>			
(Verbindungen, die zugleich Alko- hole und Phosphinigsäuren sind.)			

### 4. Phosphinsäuren.

[Verbindungen vom Typus  $R \cdot P(OH)_4$  bzw.  $R \cdot PO(OH)_2$ .]

<b>A. Monophosphinsäuren der Kohlenwasserstoffe.</b>		<b>C. Phosphinsäure einer Oxo-Ver- bindung.</b>	
Methanphosphinsäure . . . . .	594	(Verbindung, die zugleich Keton und Phosphinsäure ist.)	
Äthanphosphinsäure usw. . . . .	595	[ $\alpha$ -Isopropyl-acetonyl]-phosphinsäure . . .	597
<b>B. Phosphinsäuren der Oxy-Ver- bindungen.</b>		<b>D. Phosphinsäure einer Carbon- säure.</b>	
(Verbindungen, die zugleich Alko- hole und Phosphinsäuren sind.)		(Verbindung, die zugleich Carbon- säure und Phosphinsäure ist.)	
		Propan- $\beta$ -carbonsäure- $\alpha$ -phosphinsäure . . .	597

### 5. Phosphoranalogen eines Hydrazins.

Dimethylphosphor ( $C_2H_5P$ ) <sub>x</sub> . . . . .	598
---	-----

## XX. C-Arsen-Verbindungen.

### 1. Arsine.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot AsH_2$ .)

<b>A. Monoarsine.</b>		<b>2. Monoarsine <math>C_nH_{2n+1}As</math> . . . . .</b>	<b>606</b>
<b>1. Monoarsine <math>C_nH_{2n+3}As</math> . . . . .</b>	<b>599</b>	<b>B. Diarsin.</b>	
Methylarsin . . . . .	599	Äthylen-bis-[triäthylarsoniumhydr- oxyd] . . . . .	606
Äthylarsin . . . . .	601		
Propylarsin . . . . .	604		
Isopropylarsin usw. . . . .	604		

	Seite		Seite
<b>C. Amino-arsin.</b> (Verbindung, die zugleich Amin und Arsin ist.)		<b>D. Phosphine-arsin.</b> (Verbindung, die zugleich Phosphin und Arsin ist.)	
Triäthyl-[ $\beta$ -amino-äthyl]-arsoniumhydroxyd . . . . .	606	Äthylen-triäthylphosphoniumhydroxyd-triäthylarsoniumhydroxyd . . . . .	606
<b>2. Hydroxyarsine.</b> [Verbindungen vom Typus $R \cdot As^{III}H \cdot OH$ bzw. $R \cdot As^VH_2O$ bzw. $R \cdot As^VH_2(OH)_2$ ]			
Derivate des Methylhydroxyarsins (z. B. Dimethylhydroxyarsin (Kakodylhydroxyd), Bis-[dimethylarsen]-oxyd (Kakodyloxid)) . . . . .	607	Derivate des Äthylhydroxyarsins usw. . . . .	609
<b>3. Arsinsäuren.</b> [Verbindungen vom Typus $R \cdot As^{III}(OH)_2$ bzw. $R \cdot As^VH(OH)_2$ bzw. $R \cdot As^VH(:O)(OH)_2$ ]			
Derivate der Methanarsinsäure (z. B. Dimethylarsinsäure (Kakodylsäure)) . . . . .	610	Diäthylarsinsäure usw. . . . .	612
<b>4. Arsensäuren.</b> [Verbindungen vom Typus $R \cdot As(OH)_3$ bzw. $R \cdot As(:O)(OH)_2$ ]			
Methanarsinsäure . . . . .	613	Äthanarsinsäure usw. . . . .	614
<b>5. Arsenanaloge von Hydrazinen.</b> (Verbindungen vom Typus $R \cdot AsH \cdot AsH_2$ .)			
Bis-dimethylarsen, Kakodyl . . . . .	615	Bis-diäthylarsen . . . . .	616
<b>XXI. C-Antimon-Verbindungen.</b>			
<b>1. Stibine.</b> (Verbindungen vom Typus $R \cdot SbH_3$ .)			
Derivate des Stibinomethans (z. B. Trimethylstibin) . . . . .	617	Derivate des Stibinoäthans (z. B. Triäthylstibin) usw. . . . .	618
<b>2. Hydroxystibine.</b> [Verbindungen vom Typus $R \cdot Sb^VH_2O$ bzw. $R \cdot Sb^VH_2(OH)_2$ ]			
Trimethylstibinoxyd . . . . .	619	Triäthylstibinoxyd usw. . . . .	620
<b>3. Stibinigsäuren.</b> [Verbindungen vom Typus $R \cdot Sb^{III}(OH)_2$ bzw. $R \cdot Sb^VH(OH)_2$ bzw. $R \cdot Sb^VH(:O) \cdot OH$ ]			
Ansulphydrid der Dithiodimethylstibinigsäure . . . . .	621		
<b>4. Antimonanaloge eines Hydrazins.</b>			
Bis-diisoamylantimon . . . . .	621		
<b>XXII. C-Wismut-Verbindungen.</b>			
<b>1. Bismutine.</b> (Verbindungen vom Typus $R \cdot BiH_3$ .)			
Trimethylbismutin . . . . .	622	Triäthylbismutin usw. . . . .	622
<b>2. Hydroxybismutine.</b> (Verbindungen vom Typus $R \cdot Bi^{III}H \cdot OH$ bzw. $R \cdot Bi^VH_2O$ .)			
Derivate des Methylhydroxybismutins (z. B. Dimethylwismuthydroxyd) . . . . .	623	Derivate des Äthylhydroxybismutins usw. . . . .	623
<b>3. Dihydroxybismutine.</b> [Verbindungen vom Typus $R \cdot Bi(OH)_3$ ]			
Methylwismutoxyd . . . . .	623	Äthylwismutdichlorid . . . . .	624

## XXIII. C-Silicium-Verbindungen.

1. *Abkömmlinge des Monosilans  $\text{SiH}_4$ , Verbindungen, die vom Typus  $\text{R} \cdot \text{SiH}_3$  ableitbar sind.*

	Seite		Seite
Tetramethylmonosilan . . . . .	626	Tetraäthylmonosilan usw. . . . .	626
Triäthylmonosilan . . . . .	626		

2. *Abkömmlinge des Monosilanols  $\text{SiH}_3 \cdot \text{OH}$ , Verbindungen, die vom Typus  $\text{R} \cdot \text{SiH}_2 \cdot \text{OH}$  ableitbar sind.*

Triäthylmonosilanol usw. . . . .	627
----------------------------------	-----

3. *Abkömmlinge des Monosilandiols  $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$ , Verbindungen, die vom Typus  $\text{R} \cdot \text{SiH}(\text{OH})_2$  ableitbar sind.*

Diäthylsiliciumoxyd . . . . .	628	Diäthylmonosilandioldiäthyläther . . .	629
-------------------------------	-----	--	-----

4. *Abkömmlinge der Monosilansäure  $\text{HSiO} \cdot \text{OH}$ , Verbindungen vom Typus  $\text{R} \cdot \text{SiO} \cdot \text{OH}$  bzw.  $\text{R} \cdot \text{Si}(\text{OH})_3$ .*

Methylmonosilansäure usw. . . . .	629
-----------------------------------	-----

5. *Abkömmling des Disilans  $\text{H}_2\text{Si} \cdot \text{SiH}_3$ , Verbindung, die vom Typus  $\text{R} \cdot \text{SiH}_2 \cdot \text{SiH}_3$  ableitbar ist.*

Hexaäthylidisilan . . . . .	630
-----------------------------	-----

## XXIV. C-Germanium-Verbindung.

Germaniumtetraäthyl . . . . .	631
-------------------------------	-----

## XXV. C-Zinn-Verbindungen.

1. *Verbindung, die vom Typus  $\text{R} \cdot \text{Sn}^{\text{IV}}\text{H}$  ableitbar ist.*

Zinndiäthyl . . . . .	631
-----------------------	-----

2. *Verbindung, die vom Typus  $\text{R} \cdot \text{SnH}_2$  ableitbar ist.*

Zinntriäthyl . . . . .	631
------------------------	-----

3. *Verbindungen, die vom Typus  $\text{R} \cdot \text{Sn}^{\text{IV}}\text{H}_3$  ableitbar sind, Stannane.*

Tetramethylstanpan . . . . .	631	Trimethyläthylstannan usw. . . . .	632
------------------------------	-----	------------------------------------	-----

4. *Verbindungen, die vom Typus  $\text{R} \cdot \text{Sn}^{\text{IV}}\text{H}_2 \cdot \text{OH}$  ableitbar sind.*

Trimethylzinnhydroxyd usw. . . . .	633
------------------------------------	-----

5. *Verbindungen, die vom Typus  $\text{R} \cdot \text{Sn}^{\text{IV}}\text{H}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{R} \cdot \text{Sn}^{\text{IV}}\text{HO}$  ableitbar sind.*

Dimethylzinnoxid . . . . .	635	Diäthylzinnoxid usw. . . . .	635
----------------------------	-----	------------------------------	-----

6. *Verbindung  $\text{R} \cdot \text{Sn}^{\text{IV}}(\text{OH})_3$  bzw.  $\text{R} \cdot \text{Sn}^{\text{IV}}\text{O} \cdot \text{OH}$ , Stannonsäure.*

Methylstannonsäure . . . . .	637
------------------------------	-----

7. *Verbindung, die vom Typus  $\text{R} \cdot \text{Sn}^{\text{IV}}\text{H}_2 \cdot \text{Sn}^{\text{IV}}\text{H}_3$  ableitbar ist.*

Dizinnhexaäthyl . . . . .	638
---------------------------	-----

## XXVI. C-Blei-Verbindungen.

Tetramethylplumban . . . . .	639	Trimethylbleihydroxyd . . . . .	639
Tetraäthylplumban . . . . .	639	Triäthylbleihydroxyd usw. . . . .	640

## XXVII. C-Bor-Verbindungen.

Bortrimethyl . . . . .	641	Methylborsäure . . . . .	642
Bortriäthyl . . . . .	641	Äthylborsäure . . . . .	642
Diäthylborhydroxyd . . . . .	641		

## XXVIII. C-Aluminium-Verbindungen.

	Seite		Seite
Aluminiumtrimethyl . . . . .	643	Aluminiumtriäthyl usw. . . . .	643

## XXIX. C-Thallium-Verbindungen.

Dimethylthalliumhydroxyd . . . . .	644	Diäthylthalliumhydroxyd usw. . . . .	644
------------------------------------	-----	--------------------------------------	-----

## XXX. C-Beryllium-Verbindungen.

Berylliumdiäthyl . . . . .	645	Berylliumdipropyl . . . . .	645
----------------------------	-----	-----------------------------	-----

## XXXI. C-Magnesium-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus  $R \cdot MgH$  ableitbar sind.

Magnesiumdialkyle . . . . .	645
-----------------------------	-----

2. Verbindungen  $R \cdot Mg \cdot OH$ , Hydroxymagnesium-Verbindungen.

A. Mono-hydroxymagnesium-kohlenwasserstoffe.	C. Hydroxymagnesium-derivate der Oxy-Verbindungen.
1. Verbindungen $C_nH_{2n+1} \cdot Mg \cdot OH$ , Hydroxymagnesium-alkane, Alkylmagnesiumhydroxyde . . . . .	1. Hydroxymagnesium-derivat des Propanols-(1) $C_3H_7O$ . . . . .
Methylmagnesiumhydroxyd . . . . .	$\gamma$ -Methoxy-propylmagnesiumjodid . . . . .
bzw. seine Salze . . . . .	2. Hydroxymagnesiumderivat des Butanols-(1) $C_4H_9O$ usw. . . . .
Äthylmagnesiumhydroxyd bzw. seine Salze . . . . .	
Propylmagnesiumhydroxyd bzw. seine Salze . . . . .	D. Hydroxymagnesium-derivat einer Oxo-Verbindung.
Isopropylmagnesiumhydroxyd bzw. seine Salze usw. . . . .	$\delta$ -Aceto-butyl-magnesiumjodid . . . . .
2. Verbindung $C_nH_{2n-1} \cdot Mg \cdot OH$ , Hydroxymagnesium-alken, Alkenylmagnesiumhydroxyd . . . . .	E. Hydroxymagnesium-derivate der Carbonsäuren.
Allylmagnesiumhydroxyd bzw. seine Salze . . . . .	Hydroxymagnesium-derivate der Äthansäure $C_2H_4O_2$ . . . . .
	Hydroxymagnesium-derivate der Propansäure $C_3H_6O_2$ usw. . . . .
B. Bis-hydroxymagnesium-kohlenwasserstoffe.	
Pentamethylen-bis-magnesiumbromid . . . . .	
Hexamethylen-bis-magnesiumbromid . . . . .	

## XXXII. C-Calcium-Verbindung.

Äthylcalciumjodid . . . . .	670
-----------------------------	-----

## XXXIII. C-Zink-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus  $R \cdot ZnH$  ableitbar sind.

Zinkdimethyl . . . . .	671	Zinkdipropyl . . . . .	675
Zinkdiäthyl . . . . .	672	Zinkdiisopropyl usw. . . . .	675

2. Verbindungen  $R \cdot Zn \cdot OH$ .

Derivate des Methylzinkhydroxyds (z. B. Methylzinkmethyllat) . . . . .	676	Derivate des Äthylzinkhydroxyds (z. B. Äthylzinkjodid) usw. . . . .	676
--	-----	---	-----

## XXXIV. C-Cadmium-Verbindungen.

Cadmiumdimethyl . . . . .	677	Cadmiumdiäthyl . . . . .	677
---------------------------	-----	--------------------------	-----

## XXXV. C-Quecksilber-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus  $R \cdot HgH$  ableitbar sind.

	Seite		Seite
<b>A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.</b>		<b>B. Derivate der Carbonsäuren.</b>	
Quecksilberdimethyl . . . . .	678	$\beta, \beta$ -Quecksilber-dipropionsäure . . . . .	680
Quecksilberdiäthyl usw. . . . .	679	Quecksilberdimalonsäure-tetraäthylester . . . . .	680

2. Verbindungen  $R \cdot Hg \cdot OH$ , Hydroxymercuri-Verbindungen.

<b>A. Mono-hydroxymercuri-kohlenwasserstoffe.</b>		<b>D. Hydroxymercuri-derivate der Oxo-Verbindungen.</b>	
1. Verbindungen $C_nH_{2n+1} \cdot Hg \cdot OH$ , Hydroxymercuri-alkane, Alkyl- quecksilberhydroxyde . . . . .	681	Hydroxymercuri-derivate des Äthanals $C_2H_4O$ usw. . . . .	687
Hydroxymercuri-methan . . . . .	681		
Hydroxymercuri-äthan usw. . . . .	681	<b>E. Hydroxymercuri-derivate der Carbonsäuren.</b>	
2. Verbindungen $C_nH_{2n-1} \cdot Hg \cdot OH$ , Hydroxymercuri-alkene, Alkenyl- quecksilberhydroxyde . . . . .	683	1. Hydroxymercuri-derivate der Mono- carbonsäuren . . . . .	687
Hydroxymercuri-äthylen . . . . .	683	Hydroxymercuri-essigsäure . . . . .	687
$\gamma$ -Hydroxymercuri- $\alpha$ -propylen usw. . . . .	683	$\alpha$ -Hydroxymercuri-propionsäure usw. . . . .	688
3. Verbindung $C_nH_{2n-3} \cdot Hg \cdot OH$ , Hydr- oxymercuri-alkin, Alkynyl-queck- silberhydroxyd. . . . .	683	2. Hydroxymercuri-derivate der Dicar- bonsäuren . . . . .	688
$\gamma$ -Hydroxymercuri-allylen . . . . .	683	Hydroxymercuri-methylmalon- säuredimethylester. . . . .	689
<b>B. Poly-hydroxymercuri-kohlenwasserstoffe.</b>		<b>F. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren.</b>	
$\alpha, \alpha$ -Bis-hydroxymercuri-äthan . . . . .	684	1. Hydroxymercuri-derivate der Oxy- carbonsäuren mit 3 Sauerstoffato- men . . . . .	689
<b>C. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-Verbindungen.</b>		$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -hydroxymercuri-pro- pionsäure . . . . .	689
1. Hydroxymercuri-derivate der Mono- oxyverbindungen . . . . .	684	$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -hydroxymercuri-butter- säure . . . . .	689
$\beta$ -Hydroxymercuri-äthylalkohol und Derivate . . . . .	684	2. Hydroxymercuri-derivate der Oxy- carbonsäuren mit 5 Sauerstoff- atomen . . . . .	689
Salze des Hydroxymercuri-iso- propylalkohols usw. . . . .	686	$\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -hydroxymercuri-bern- steinsäure usw. . . . .	690
2. Hydroxymercuri-derivate der Dioxy- Verbindungen . . . . .	686		
Salze des $\gamma$ -Hydroxymercuri-pro- pylenglykols usw. . . . .	686		

## XXXVI. C-Natrium-Verbindung.

Natriumäthyl . . . . .	691
------------------------	-----

## XXXVII. C-Gold-Verbindungen.

Diäthylgoldbromid . . . . .	691	Äthylgolddibromid . . . . .	691
-----------------------------	-----	-----------------------------	-----

## XXXVIII. C-Platin-Verbindungen.

Trimethylplatinhydroxyd . . . . .	692
-----------------------------------	-----

Alphabetisches Register für Bd. IV . . . . .	693
--	-----

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze . . . . .	733
---	-----

## Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LEIBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Stiinta din Bucuresti	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESSENIUS)	48, 762.
Frdl.	FRIEDLÄNDER'S Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin, JULIUS SPRINGER)	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. Heidelberg. Bd. I bis IV (1848—1870) und Supplementband I bis II (1867—1868)	39 II, 556
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUT'S Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an.	
Grh.	GERHARDT, Traité de Chimie Organique. 4 Bände. Paris (1853—1856)	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. Tl. I bis V. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SYLLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81. 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsanstalten	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758.
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	52, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Zh.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

## Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	n (in Verbindung	
äther.	= ätherisch	mit Zahlen)	= Brechungsindex
akt.	= aktiv	n- (in Verbindung	
alkal.	= alkalisch	mit Namen)	= normal
alkoh.	= alkoholisch	o-	= ortho-
Anm.	= Anmerkung	opt.-akt.	= optisch aktiv
asymm.	= asymmetrisch	p-	= para-
Atm.	= Atmosphäre	prim.	= primär
B.	= Bildung	$\frac{o}{o}$	= Prozent
bezw.	= beziehungsweise	Prod.	= Produkt
D	= Dichte	racem.	= racemisch
D <sup>16</sup>	= Dichte bei 16°, bezogen auf	s.	= siehe
	Wasser von 4°	S.	= Seite
Darst.	= Darstellung	sek.	= sekundär
Dielektr.-		s. o.	= siehe oben
Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	Spl.	= Supplement
Einw.	= Einwirkung	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.-	= geminus-	s. u.	= siehe unten
i. D.	= im Dampf	symm.	= symmetrisch
inakt.	= inaktiv	Syst. No.	= System-Nummer (vgl.
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziations-		Bd. I, S. XXIV)
	konstante	Temp.	= Temperatur
konz.	= konzentriert	tert.	= tertiär
korrr.	= korrigiert	TL., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
Kp	= Siedepunkt	V.	= Vorkommen
Kp <sub>760</sub>	= Siedepunkt unter 750 mm	verd.	= verdünnt
	Druck	vgl. a.	= vergleiche auch
m-	= meta-	vic.-	= vicinal-
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht	Vol.	= Volumen
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion	wäßr.	= wässrig
		Zers.	= Zersetzung

**Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.**

**Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.**

**Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.**

**Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.**





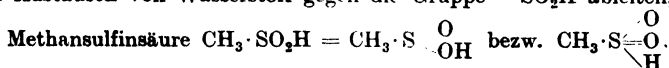
# ERSTE ABTEILUNG.

## ACYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(SCHLUSS.)

### V. Sulfinsäuren.

Als Sulfinsäuren bezeichnet man Verbindungen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen durch Austausch von Wasserstoff gegen die Gruppe  $-\text{SO}_2\text{H}$  ableiten, z. B.:



### A. Monosulfinsäuren.

**Monosulfinsäuren**  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2\text{S}$ .

**1. Methansulfinsäure, „Methylsulfinsäure“**  $\text{CH}_4\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Leiten von  $\text{SO}_2$  in die ätherische Lösung von Zinkdimethyl erhält man methansulfinsaures Zink; man führt es mit Bariumhydroxyd in das Bariumsalz über und zersetzt dieses mit Schwefelsäure (HOBSON, A. 106, 287). — Die Lösung der freien Säure reagiert stark sauer und zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel. —  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ). —  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{S})_2$  (bei  $100^\circ$ ). Amorph. —  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{S})_2$  (bei  $100^\circ$ ). Würfel. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{S})_2$ . Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Dichlormethansulfinsäure**  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{SO}_2\text{H}$  s. Bd. II, S. 25.

**Trichlormethansulfinsäure**  $\text{CHO}_2\text{Cl}_3\text{S} = \text{CCl}_3 \cdot \text{SO}_2\text{H}$  s. Bd. III, S. 18.

**Methanseleninsäure, Methylseleninsäure**  $\text{CH}_4\text{O}_2\text{Se} = \text{CH}_3 \cdot \text{SeO}_2\text{H}$  s. S. 27.

**2. Äthansulfinsäure, „Äthylsulfinsäure“**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Zinkdiäthyl in Äther und  $\text{SO}_2$  (WISCHIN, A. 189, 387; vgl. HOBSON, A. 102, 76). Aus Bleitetraäthyl und  $\text{SO}_2$  (FRANKLAND, LAWRENCE, Soc. 35, 247). Aus Äthylmagnesiumjodid und  $\text{SO}_2$  in Äther (ROSENHEIM, SINGER, B. 37, 2153). Aus Äthylmagnesiumjodid und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ; man zersetzt das Reaktionsprodukt durch Wasser (ODDO, E. A. L. [5] 14, I, 174). Aus Natriummercaptid bei der Oxydation mit trockenem Sauerstoff bei  $100-120^\circ$  (KLASON, J. pr. [2] 15, 199). Aus Diäthyldisulfoxyd beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub, neben Äthylmercaptan (OTTO, B. 15, 126). — *Darst.* Man löst Äthansulfonsäurechlorid in 4 Tln. Alkohol, trägt in die Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen ein und führt das mit wenig

Wasser gewaschene Zinksalz durch Kochen mit Soda in das Natriumsalz über (AUTENRIETH, A. 259, 363). — Die freie Säure ist sirupartig. Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Diäthylsulfon und Äthansulfonsäure (K., J. pr. [2] 15, 222). Nach ZUCKSCHWERDT (A. 174, 312) entsteht hierbei außer Äthansulfonsäure die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7\text{NS}_2$  (s. u.). Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Chloressigsäureäthylester erhält man den Äthylsulfonessigester  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (Bd. III, S. 256) (K.).

$\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{S}$ . Schuppen (aus absolutem Alkohol) (K.). —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2 + \text{aq.}$  Blau-grüne krystallinische Krusten. Wird im Vakuum über konz. Schwefelsäure wasserfrei (W.). —  $\text{AgC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{S}$ . Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (W.). —  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schuppen (aus Wasser) (R., S.). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2$  (bei 100°). Krystallrinden. In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol sehr schwer (W.). —  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Schuppen (aus Alkohol). In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in kaltem Alkohol unlöslich (W.). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2$  (F., L.).

Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7\text{NS}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2)_3\text{NO}$  (?). B. Beim Behandeln des rohen Zinksalzes der Äthansulfonsäure mit Salpetersäure (D: 1,4), neben Äthansulfonsäure (ZUCKSCHWERDT, A. 174, 312). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 81,5°. Löst sich wenig in kaltem Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Äthansulfonsäure.

Äthanseleninsäure, „Äthylseleninsäure“  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Se} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SeO}_2\text{H}$  s. S. 27.

**3. Propansulfinsäure-(1), Propan- $\alpha$ -sulfinsäure**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{H}$ . B. Aus Propylmagnesiumchlorid und trocknem  $\text{SO}_2$  in ätherischer Lösung (ROSENHEIM, SINGER, B. 37, 2153). —  $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen.

**4. 2-Methyl-propan-sulfinsäure-(1),  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha$ -sulfinsäure, Isobutan- $\alpha$ -sulfinsäure**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{H}$ . B. Aus Isobutansulfonsäurechlorid und Zinkstaub in Gegenwart von Wasser (PAULY, B. 10, 942). — Flüssig. Gibt mit naszierendem Wasserstoff Isobutylmercaptan. —  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{S})_2$ . Blättchen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser oder Weingeist, reichlich in heißem.

**5. Isopentansulfinsäure, „Isoamylsulfinsäure“**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S} = \text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{SO}_2\text{H}$ . B. Aus dem Chlorid der Isopentansulfonsäure mit Zinkstaub in Gegenwart von Wasser (OTTO, J. pr. [2] 36, 436). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blätter. —  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S})_2$ . Schuppen. Schwer löslich in Wasser.

## B. Disulfinsäuren.

### Disulfinsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_4\text{S}_2$ .

**1. Methandisulfinsäure**  $\text{CH}_4\text{O}_4\text{S}_2 = \text{HO}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{H}$ .

Oxäthylsulfonmethansulfinsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2 = \text{HO}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  s. Bd. I, S. 593.

**2. Äthan-disulfinsäure-(1,2), Äthan- $\alpha,\beta$ -disulfinsäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2 = \text{HO}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{H}$ . B. Beim Eintragen von Äthan- $\alpha,\beta$ -disulfonsäuredichlorid in ein Gemisch aus überschüssigem Zinkstaub und Wasser (OTTO, J. pr. [2] 36, 439; KOHLER, Am. 19, 751). Beim Kochen von  $\beta$ -Oxy-diäthylsulfon- $\beta'$ -sulfinsäure  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{H}$  (S. 3) mit Barytwasser (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1137). — Die freie Säure ist sehr unbeständig (O.). Ihr Bariumsalz gibt bei der Oxydation mit Bromwasser das Bariumsalz der Äthan- $\alpha,\beta$ -disulfonsäure (B., W.). Mit Zink und Salzsäure erfolgt Reduktion unter Bildung von Äthylendimercaptan (B., W.). Das Natriumsalz gibt mit Äthyljodid in verdünntem Alkohol auf 100° erhitzt Äthylendiäthylsulfon  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (B., W.).

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (O.). —  $\text{BaC}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2$ . Krystallinisch. In Wasser ziemlich leicht löslich, in 50%igem Alkohol fast unlöslich (B., W.). —  $\text{ZnC}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2$ . Fettglänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (O.).

**Oxäthylsulfonäthansulfinsäure,  $\beta$ -Oxy-diäthylsulfon- $\beta'$ -sulfinsäure**  $C_4H_{10}O_5S_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$  s. u.

**3. Pentan-disulfinsäure-(3.3) (?)**  $C_5H_{12}O_4S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (?) s. Bd. I, S. 680.

## C. Oxy-sulfinsäure.

**Äthanol-(1)-sulfinsäure-(2),  $\beta$ -Oxy-äthan- $\alpha$ -sulfinsäure**  $C_2H_6O_3S = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$ .

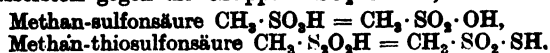
**Oxäthylsulfonmethansulfinsäure**  $C_3H_8O_5S_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$  s. Bd. I, S. 593.

**Oxäthylsulfonäthansulfinsäure,  $\beta$ -Oxy-diäthylsulfon- $\beta'$ -sulfinsäure**  $C_4H_{10}O_5S_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$ . B. Beim Kochen von Diäthylendisulfon  $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_3$  mit Barytwasser (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1133). — Sirup. — Geht beim Erhitzen auf 100° in das Anhydrid  $CH_3 \cdot SO \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 2952) über (B., W.). Gibt beim Eindampfen der wäbr. Lösung das Anhydrid und wenig einer mit letzterem polymeren Verbindung (s. u.) (W., B. 27, 3043). Beim Kochen des Bariumsalses mit Wasser wird wenig Diäthylendisulfon gebildet (B., W.). Bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser entsteht Äthan- $\alpha$ - $\beta$ -disulfinsäure, Äthylenglykol und  $\beta$ -Oxy-äthan- $\alpha$ -sulfinsäure (?) (B., W.). —  $Ba(C_4H_9O_5S_2)_2$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (B., W.). —  $Cu(C_4H_9O_5S_2)_2$ . Blaue Krystalle (B., W.).

Polymeres Anhydrid der Oxäthylsulfonäthansulfinsäure  $(C_4H_8O_4S_2)_x$ . B. Entsteht in geringen Mengen beim Eindampfen der Oxyäthylsulfonäthansulfinsäure mit Wasser (WALTER, B. 27, 3043). — Blättchen (aus  $HNO_3$ ). F: 220—222°. Löslich in konz. Schwefelsäure und in konz. Salpetersäure, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol usw. — Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Oxäthylsulfonäthansulfinsäure.

## VI. Sulfonsäuren.

Sulfonsäuren (auch Sulfosäuren genannt) leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch Austausch von Wasserstoff gegen die Gruppe  $-\text{SO}_3\text{H}$ , Thiosulfonsäuren durch Austausch von Wasserstoff gegen die Gruppe  $-\text{SO}_2\cdot\text{SH}$  ab, z. B.:



### A. Monosulfonsäuren.

#### 1. Monosulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_3\text{S}$ .

**1. Methansulfonsäure, „Methylsulfonsäure“**  $\text{CH}_3\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Behandeln von Trichlormethansulfonsäure mit Kaliumamalgam (KOLBE, *A.* 54, 176). Durch elektrische Reduktion von Trichlormethansulfonsäure in neutraler Lösung (K., *A.* 54, 174). Aus Methylrhodanid durch Einw. von konz. Salpetersäure (MUSPRATT, *A.* 65, 261). Aus Methylrhodanid mit Chlorkalk (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* 126, 838). Aus Dimethyldisulfid mit konz. Salpetersäure (MU., *J.* 1850, 453). Beim Erhitzen von Methyljodid mit neutralem oder saurem Alkalisulfit (COLLMANN, *A.* 148, 101, 106; vgl. ARBUSOW, *JK.* 41, 448; *C.* 1909 II, 685). Beim Schütteln von Schwefligsäurediäthylester mit Methyljodid und 5%iger Kalilauge (ARBUSOW, PRISCHTCHIMUKA, *JK.* 41, 452; *C.* 1909 II, 685). — Die freie Methansulfonsäure stellt man dar durch Lösen ihres Anhydrids oder Chlorids in Wasser, Eindampfen der Lösung und Destillation des Rückstandes im Vakuum. Man erhält so eine noch 3,4% Wasser enthaltende Säure. Diese bildet eine in Wasser unter Wärmeentwicklung lösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit vom  $\text{Kp}_{10}$ : 167–167,5° und der  $\text{D}_4^{20}$ : 1,4812 (BILLETER, *B.* 38, 2019). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit festem Kali Kaliumcarbonat, Kaliumsulfit und Wasserstoff (BERTHELOT, *J.* 1869, 336).

$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{O}_3\text{S}$ . Blätter (aus absolutem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (Mc GOWAN, *J. pr.* [2] 80, 281). —  $\text{LiCH}_3\text{O}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Sehr hygroskopische Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser (NITHACK, *A.* 218, 284). —  $4\text{NaCH}_3\text{O}_3\text{S} + \text{NaI}$  (COLLMANN, *A.* 148, 105). —  $\text{KCH}_3\text{O}_3\text{S} + \text{CH}_3\text{O}_3\text{S}$  (bei 100°). Große, zerfließliche, vierseitige Prismen (KOLBE, *A.* 54, 178). —  $\text{KCH}_3\text{O}_3\text{S}$  (bei 100°). Seideglänzende Fasern (aus 96%igem Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich, in kaltem absolutem Alkohol unlöslich (K., *A.* 54, 177). —  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (MUSPRATT, *A.* 65, 261; COLL-MANN, *A.* 148, 105). —  $\text{AgCH}_3\text{O}_3\text{S}$ . Blättchen (K., *A.* 54, 179). —  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Flache Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert  $8\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (N., *A.* 218, 285). —  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2$ . Säulen. 1 Tl. Salz löst sich bei 20° in 1,4 Tln. Wasser (N., *A.* 218, 285). —  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Säulen. 1 Tl. Salz löst sich bei 22° in 1,2 Tln. Wasser (N., *A.* 218, 284). —  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (COLLMANN, *A.* 148, 104). —  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen (MU., *A.* 65, 260); Blättchen (C., *A.* 148, 103).

**Methansulfonsäuremethylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Schwefligsäuredimethylester mit Methyljodid auf 115–120° (ARBUSOW, *JK.* 41, 444; *C.* 1909 II, 685). — Flüssig.  $\text{Kp}_{745}$ : 202,7–203°.  $\text{D}_4^{20}$ : 1,3206.

**Methansulfonsäureäthylester**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Einw. von Alkohol auf Methansulfonsäureanhydrid (BILLETER, *B.* 38, 2018). — Flüssig.  $\text{Kp}_{10}$ : 85° bis 86°. Ziemlich löslich in Wasser. — Wird von heißem Wasser leicht verseift.

**Methansulfonsäureanhydrid**  $C_2H_4O_3S_2 = (CH_3 \cdot SO_2)_2O$ . *B.* Entsteht neben Methansulfonylisocyanat beim Eintragen von Silbercyanat in auf  $120^\circ$  erhitztes Methansulfonsäurechlorid (BILLETTER, *B.* 38, 2014). Durch 3-stündiges Erhitzen von 8 g Methansulfonsäurechlorid mit 17 g methansulfonsaurem Silber auf  $160^\circ$  (B., *B.* 38, 2018). — Zerfließliche Prismen (aus absolutem Äther). *F.*:  $71^\circ$ . *Kp.*:  $138^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Äther. — Wird von heißem Wasser zu Methansulfonsäure, von Alkohol zu deren Äthylester aufgespalten.

**Methansulfonsäurechlorid**  $CH_3O_2ClS = CH_3 \cdot SO_2Cl$ . *B.* Durch Einw. von  $PCl_5$  auf methansulfonsaures Natrium und Fraktionieren des Produkts im Vakuum (BILLETTER, *B.* 38, 2019; vgl. CARIUS, *A.* 114, 143). — Flüssig. *Kp.*:  $161-161,5^\circ$ ; *D.*: 1,48053; unlöslich in kaltem Wasser; wird von heißem Wasser leicht in Salzsäure und Methansulfonsäure gespalten (B., *B.* 38, 2019). Wird von  $ICl_3$  oder  $SO_2Cl_2$  bei ca.  $200^\circ$  nicht angegriffen (Mc GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 283). Reagiert mit Silbercyanat bei  $120^\circ$  unter Bildung von Methansulfonylisocyanat und Methansulfonsäureanhydrid (B., *B.* 38, 2013).

**Methansulfonsäureamid**  $CH_3O_2NS = CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Methansulfonsäurechlorid in absolutem Alkohol; man entzieht das gebildete Amid dem Niederschlag durch Auskochen mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol (Mc GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 281). Durch Einw. von Wasser auf Methansulfonylisocyanat, neben  $CO_2$  (BILLETTER, *B.* 38, 2015). — Prismen (aus wenig Wasser). *F.*:  $88^\circ$  (B.),  $90^\circ$  (DUGUET, *R.* 21, 76).

**Methansulfonyl-isocyanat**  $C_2H_3O_3NS = CH_3 \cdot SO_2 \cdot N:CO$ . *B.* Entsteht in geringer Menge neben Methansulfonsäureanhydrid durch Eintragen von Silbercyanat in auf  $120^\circ$  erhitztes Methansulfonsäurechlorid (BILLETTER, *B.* 38, 2013; vgl. B., *B.* 36, 3214). — Spießige Nadeln (aus absolutem Äther). *F.*:  $31^\circ$ . *Kp.*:  $73,5-75^\circ$ . — Reagiert äußerst heftig mit Wasser und Alkohol, mit ersterem unter  $CO_2$ -Entwicklung und Bildung von Methansulfonsäureamid.

**Chlormethansulfonsäure**  $CH_2O_2ClS = CH_2Cl \cdot SO_2H$  s. Bd. I, S. 582.

**Dichlormethansulfonsäure**  $CH_2O_2Cl_2S = CHCl_2 \cdot SO_2H$  und Derivate s. Bd. II, S. 25 bis 26.

**Trichlormethansulfonsäure**  $CHO_2Cl_3S = CCl_3 \cdot SO_2H$  und Derivate s. Bd. III, S. 18 bis 19.

**2. Äthansulfonsäure, „Äthylsulfonsäure“**  $C_2H_5O_3S = C_2H_5 \cdot SO_3H$ . *B.* Aus Äthylensulfonsäure  $CH_2:CH \cdot SO_3H$  durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf  $170^\circ$  (KÖHLER, *Ann.* 20, 688). — Bei der Oxydation von Äthylmercaptan mit konz. Salpetersäure (LÖWIG, WEIDMANN, *Ann. d. Physik* 47, 153; 49, 329; KOPP, *A.* 35, 346). Durch Oxydation von Äthylmercaptan mit Kaliumpermanganatlösung (AUTENRIETH, *A.* 259, 363). Aus Mercaptoquecksilbernitrat  $C_2H_5 \cdot S \cdot HgNO_3$  mit rauchender Salpetersäure (HORMANN, RABE, *Z. a. Ch.* 17, 26). Durch Behandlung von Diäthylsulfid mit 50%iger Salpetersäure erst in der Kälte und dann in der Wärme (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 5, 275; vgl. MUSPRATT, *A.* 76, 289). Aus Äthylrhodanid durch Oxydation mit Salpetersäure (MUSPRATT, *A.* 65, 253). Aus Äthylrhodanid durch Oxydation mit Hypochloriten (ORCHSNER DE CONINCK, *C. r.* 126, 838). — Aus Äthyljodid und Ammoniumsulfid in siedender wäßr. Lösung (HEMILLAN, *A.* 168, 146). Beim Erhitzen von Äthyljodid mit einer konz. Lösung von Natriumsulfid oder Kaliumsulfid auf  $130-150^\circ$  (STRECKER, *A.* 148, 90; BENDER, *A.* 148, 96). Bei 3—4-stündigem Erhitzen von (1 Tl.) äthylschwefelsaurem Natrium mit einer Lösung von (2 Tln.) Natriumsulfid in (2 Tln.) Wasser auf  $110-120^\circ$  (F. MAYER, *B.* 23, 909; MARQUART, SCHULZ, *D. R. P.* 55007; *Frdl.* 2, 552). Beim Erhitzen von äthylschwefligsauren Salzen, Diäthylsulfid oder Äthansulfonsäureäthylester mit Alkalihalogenid oder Alkalirhodanid (ROSENHEIM, SABOW, *B.* 38, 1302). Bei andauernder Einw. von 20%iger Kalilauge auf Diäthylsulfid in der Kälte (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* 31, 407; vgl. ARBUSOW, *B.* 42, 4601). Beim Erhitzen von äthylschwefligsaurem Natrium mit Äthyljodid in alkoholischer Lösung auf  $150^\circ$  (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* 31, 412). Beim Schütteln von Diäthylsulfid mit Äthyljodid und 5%iger Kalilauge (ARBUSOW, PISCHTSCHIMUKA, *Ж.* 41, 451; *C.* 1909 II, 685).

Die freie Säure bildet eine zerfließliche krystallinische Masse. Sehr beständig (MUSPRATT, *A.* 65, 254). Wird von freiem Chlor nicht angegriffen; gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Jodtrichlorid auf  $150^\circ$  Perchloräthan, mit unzureichender Menge Jodtrichlorid Dichloräthansulfonsäure (S. 6) (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 445). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit festem Kali Äthylen und Kaliumnatriumsulfid (BEETHLOT, *C. r.* 69, 563).

$NaC_2H_5O_3S + H_2O$  (F. MAYER, *B.* 23, 910). —  $4 NaC_2H_5O_3S + NaI (+ H_2O ?)$ ; F. MAYER, *B.* 23, 910). Nadelchen (aus starkem Alkohol) (BENDER, *A.* 148, 97). —  $4 NaC_2H_5O_3S$

+ NaSCN. Krystallblättchen (ROSENHEIM, SAROW, *B.* 38, 1305). —  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Blätter (LÖWIG, WEIDMANN, *Ann. d. Physik* 49, 330; KOPF, *A.* 35, 347). —  $4 \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S} + \text{KBr}$ . Krystalle (aus 60%igem Alkohol) (RO., SA.). —  $4 \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S} + \text{KI}$ . Krystallblättchen (aus Alkohol) (BEN.; AR., *Pl.*, *Jk.* 41, 452; *C.* 1909 II, 685; RO., SA.). —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S})_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$  (LÖ., WEI.; MUSPRATT, *A.* 65, 256). —  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S}$  (LÖ., WEI.). —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S})_2$  (bei 100°) (KOPF). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (F. MAYER; vgl. *Mv.*). —  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S})_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$  (LÖ., WEI.). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (*Mv.*).

Dichloräthansulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S}$ , vielleicht  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen von Äthansulfonsäure mit Jodtrichlorid auf 150° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). — Liefert beim Behandeln mit Bariumhydroxyd das Bariumsalz der Chloroxyäthansulfonsäure  $\text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  (s. u.). Beim Neutralisieren mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  erhält man ebenfalls Chloroxyäthansulfonsäure und daneben äthansulfonsaures Silber. Mit  $\text{NH}_3$  entsteht bei 100° Chloraminoäthansulfonsäure (s. u.).

Chloroxyäthansulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{ClS}$ , vielleicht  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Beim Behandeln von Dichloräthansulfonsäure (s. o.) mit Bariumhydroxyd (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). — Tafeln. —  $\text{AgC}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{ClS}$ . — Bariumsalz. Tafeln.

Chloraminoäthansulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{NClS}$ , vielleicht  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen von Dichloräthansulfonsäure (s. o.) mit  $\text{NH}_3$  auf 100° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). — Krystalle. *F.* 191–201°.

Äthansulfonsäuremethylester  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus Äthansulfonsäurechlorid und  $\text{NaO}\cdot\text{CH}_3$  (CARIUS, *J. pr.* [2] 2, 270). — Flüssig. *Kp.* 197,5–200,5°.

Äthansulfonsäureäthylester  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Äthansulfonsäurechlorid und Natriumäthylat (CARIUS, *J. pr.* [2] 2, 267). Aus Äthyljodid und Silber-sulfid (KURBATOW, *A.* 173, 7). — Flüssig. *Kp.* 213,4° (korr.) (*C.*). *D*<sup>20</sup>: 1,1712 (*C.*); *D*<sup>25</sup>: 1,14517 (NASINI, *B.* 15, 2884); *D*<sup>vac.</sup>: 1,1471; *D*<sup>vac.</sup>: 1,1717 (WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 225). *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,41733; *n*<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,41959; *n*<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,42684 (*N.*). Innere Reibung bei 0° und 25°: *W.*, *Ph. Ch.* 55, 225. Dielektrizitätskonstante: *W.*, *Ph. Ch.* 54, 174. Ionisierungsvermögen: *W.*, *Ph. Ch.* 54, 173. — Äthansulfonsäureäthylester wird durch gelindes Erwärmen mit Barytwasser zu Äthansulfonsäure verseift (*C.*). Geschwindigkeit der Verseifung durch Natriumäthylat: *W. M. FISCHER*, *Ph. Ch.* 65, 67. Liefert mit alkoholischem oder wäbr. Ammoniak neben viel äthansulfonsaurem Ammonium äthansulfosaures Äthylamin (*C.*; AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* 37, 3803). Liefert beim Schütteln mit festem Kaliumjodid das Doppelsalz der Äthansulfonsäure  $4 \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S} + \text{KI}$  (s. o.); analog entsteht mit Natriumjodid bei 150° das Doppelsalz  $4 \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S} + \text{NaI}$  (ROSENHEIM, SAROW, *B.* 38, 1303).

Äthansulfonsäurechlorid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$ . *B.* Durch Zusammenreiben von äthansulfonsaurem Natrium mit  $\text{PCl}_5$  (GERHARDT, CHANCEL, *J.* 1852, 434). Beim Einleiten von Chlor in eine wäbr. Lösung von Diäthylsulfoxid (Bd. I, 346) (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 447). — Flüssig. *Kp.* 177,5° (korr.) (CARIUS, *J. pr.* [2] 2, 264), 171° (OTTO, *B.* 15, 122). *D*<sup>20</sup>: 1,357 (*G.*, *Ch.*). — Wird durch Wasser wenig zersetzt (VOIGT, *A.* 119, 152). Gibt bei der Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Äthylmercaptan (*V.*). Wird durch Zinkstaub in Alkohol zu Äthansulfinsäure reduziert (AUTENRIETH, *A.* 259, 364). Liefert bei Einw. von  $\text{PCl}_5$  Äthylchlorid, Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid (*CA.*, *A.* 114, 142). Gibt mit Ammoniak Äthansulfonsäureamid (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 384). Setzt sich mit Natriumäthylat zu Äthansulfonsäureäthylester um (*CA.*, *J. pr.* [2] 2, 267). Wird durch absoluten Alkohol erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr leicht zersetzt; dabei entstehen  $\text{SO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  neben Äthansulfonsäureäthylester (*CA.*, *J. pr.* [2] 2, 266).

Äthansulfonsäureamid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Aus Äthansulfonsäurechlorid und  $\text{NH}_3$  (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 384). — Prismen (aus Äther). *F.* 58° (*J.*; DUGUET, *R.* 21, 76).

Äthansulfonylecyanamid, Äthylsulfoncyaminsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}$ . *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Eintragen einer absolut-alkoholischen Lösung von 6 g Äthansulfonsäurechlorid in ein Gemisch aus 6 g Natriumcyanamid und Aceton; man führt sie in die Silberverbindung über und zerlegt diese mit Salzsäure (HEBERSTREIT, *J. pr.* [2] 41, 115). — Säulen (aus Wasser). *F.* 134°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol. —  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. *F.* 88°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther. —  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ . Säulen. *F.* 85°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{NS}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2)_2\text{NO}$  (?) s. bei Äthansulfinsäure S. 2.

1-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{ClS} = \text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  s. Bd. I, S. 607.

2-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1),  $\beta$ -Chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Aus Äthylchlorid und  $\text{SO}_3$ , neben anderen Produkten (v. PURGOLD, *Z.* 1868,

669; B. 6, 502). Bei der Oxydation von  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-disulfid (Bd. I, S. 349) durch Salpetersäure (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] 48, 629). Bei der Oxydation von  $\beta$ -Chlor-äthylrhodanid mit rauchender Salpetersäure (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 353). Aus Äthylensulfonsäure mit konz. Salzsäure bei  $130^\circ$  (KÖHLER, *Am.* 20, 690). Das Ammoniumsalz bildet sich beim Erwärmen von Äthan- $\alpha, \beta$ -disulfonsäure-dichlorid mit Acetamid in Eisessig auf dem Wasserbade (KÖHLER, *Am.* 19, 749). Das  $\beta$ -Chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäurechlorid entsteht (neben anderen Produkten) beim Erhitzen von Äthan- $\alpha, \beta$ -disulfonsäuredichlorid (KÖHLER, *Am.* 19, 737), ferner bei Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf Äthan- $\alpha, \beta$ -disulfonsäuredichlorid (KÖNIGS, *B.* 7, 1163) oder auf isäthionsäure Salze (KOLBE, *A.* 122, 38). Durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  wird das Chlorid unter Bildung von  $\beta$ -Chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure zerlegt (KOLBE, *A.* 122, 40). Zur Gewinnung der Säure in fester Form zerlegt man ihr Bariumsalz mit Schwefelsäure (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 412) oder ihr Bleisalz mit Schwefelwasserstoff (HÜBNER, *A.* 223, 217) und dampft die filtrierte Lösung ein. — Äußerst zerfließliche Krystalle (H.). Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser (KOLBE, *A.* 122, 40). Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf  $100^\circ$  Taurin  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (KOLBE, *A.* 122, 44).

$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS}$ . Nadeln oder Tafeln. F:  $192^\circ$  (KÖHLER, *Am.* 19, 749). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (HÜBNER, *A.* 223, 214). —  $\text{NaC}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS} + \text{H}_2\text{O}$ . Zerfließliche Täfelchen (H.). —  $\text{KC}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS}$  (KÖHLER, *Am.* 20, 691). —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Blaßblaue Tafeln (H.). —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Blaue viereckige Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 383). —  $\text{AgC}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS}$ . Prismen (KOLBE, *A.* 122, 41). —  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Krystallmasse. Sehr leicht in Wasser löslich (H.). —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Kleinkrystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser (H.). —  $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (J., *J. pr.* [2] 26, 383). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser (H.). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (J., *J. pr.* [2] 20, 354). —  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Zerfließliche Tafeln (H.). —  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Unlöslich in absolutem Alkohol und Äther (J., *J. pr.* [2] 26, 383). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2$ . Warzen (J., *J. pr.* [2] 31, 412). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Säulen (H.). —  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). —  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Blaßgrüne Krystalle (H.).

$\beta$ -Chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure-chlorid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus  $\beta$ -chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäurem Kalium und  $\text{PCl}_5$  (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 383). Weitere Bildungsweisen s. o. im Artikel  $\beta$ -Chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure. — Senfölig riechendes Öl. Kp:  $200^\circ$  bis  $203^\circ$  (J., *J. pr.* [2] 26, 383); Kp<sub>30</sub>:  $125$ – $127^\circ$  (KÖNIGS, *B.* 7, 1163). — Wird von Wasser in der Kälte äußerst langsam zersetzt (Ko., *A.* 122, 40). Gibt mit  $\text{PCl}_5$  bei  $200^\circ$  Äthylensulfid (KÖNIGS). Liefert mit Ammoniakgas Anhydrotaurin

$\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2$  (Syst. No. 4190) (J., *J. pr.* [2] 34, 350). Gibt beim Erhitzen mit Alkohol auf  $100^\circ$  anscheinend keinen Äthylester (KOLBE). Liefert mit Natriumäthylat das Natriumsalz der  $\beta$ -Äthoxy-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$  (BUCHANAN, *C. r.* 65, 418; *A. Spl.* 5, 379; HÜBNER, *A.* 223, 218).

1.2 (2)-Dichlor-äthan-sulfonsäure-(1)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S}$  s. S. 6.

2-Brom-äthan-sulfonsäure-(1),  $\beta$ -Brom-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{BrS} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen von Äthylensulfonsäure mit konz. Bromwasserstoffsäure (KÖHLER, *Am.* 20, 691). Durch allmählichen Zusatz von Natriumsulfid zu einer siedenden Lösung von Äthylendibromid in wäßr. Alkohol (K.). —  $\text{NaC}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{BrS}$ . —  $\text{KC}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{BrS}$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthanthiosulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SH}$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Äthansulfonsäurechlorid auf Schwefelnatrium (SPRING, *B.* 7, 1162). Durch Einw. von Jod auf ein Gemisch von Schwefelnatrium und äthansulfonsäurem Natrium (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 1144). — Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf das Kaliumsalz: OTTO, RÖSSING, *B.* 24, 1156. Das Kaliumsalz setzt sich mit Äthylbromid zu Diäthylsulfoxyd  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$  (Bd. I, S. 348) um (OTTO, *B.* 15, 123).

### 3. Sulfonsäuren $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{S}$ .

1. **Propan-sulfonsäure-(1).** *Propan- $\alpha$ -sulfonsäure*, „*Propylsulfonsäure*“  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Aus Propylmercaptan durch Oxydation mit Salpetersäure (DUGUET, *R.* 21, 77). — Freies Chlor wirkt auf Propan-sulfonsäure nicht ein (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 327). Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Propan-sulfonsäure mit 2 Mol.-Gew.  $\text{ICl}_3$  auf  $150$ – $160^\circ$  entsteht die Doppelverbindung aus 1 Mol. Chlorpropan-sulfonsäure und 3 Mol. Propan-sulfonsäure (S. 8), ferner 1.1.1-Trichlor-propan (S., W.). Wendet



man auf 1 Mol. Propansulfonsäure 6 Mol.  $\text{ICl}_3$  an, so entsteht bei  $150-160^\circ$  erst die Doppelverbindung aus 1 Mol. Chlorpropansulfonsäure und 1 Mol. Propansulfonsäure (s. u.), später Tetrachlorkohlenstoff und Hexachloräthan (S., W.).

Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{ClS}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H} + 3\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Propan-sulfonsäure-(1) mit 2 Mol.-Gew.  $\text{ICl}_3$  auf  $150-160^\circ$  (SPRING, WINSSINGER, B. 16, 327). — Krystalle. —  $\text{Ba}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{ClS})(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_2$ .

Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{O}_6\text{ClS}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Bei  $1\frac{1}{2}$  tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Propan-sulfonsäure-(1) mit 6 Mol.-Gew.  $\text{ICl}_3$  auf  $150-160^\circ$  (SPRING, WINSSINGER, B. 16, 328). —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{ClS})(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{S}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Propan- $\alpha$ -sulfonsäure-chlorid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{ClS} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . B. Aus dem Kaliumsalz der Propan- $\alpha$ -sulfonsäure mit  $\text{PCl}_5$  (DUGUET, R. 21, 77). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp:  $180^\circ$  (Zers.); Kp<sub>13</sub>:  $77,3-78^\circ$ . D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,2826. — Reagiert mit Wasser erst in der Wärme.

Propan- $\alpha$ -sulfonsäure-amid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NS} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus dem Propan- $\alpha$ -sulfonsäurechlorid in Äther mit trockenem Ammoniak (DUGUET, R. 21, 79). — Prismen (aus Äther). F:  $52^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther. — Wird durch Wasser allein erst nach längerem Kochen, bei Gegenwart einer Säure oder eines Alkalis schon in der Kälte zersetzt.

2. Propan-sulfonsäure-(2). Propan- $\beta$ -sulfonsäure, „Isopropylsulfonsäure“  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus Isopropylmercaptan durch Salpetersäure (CLAUS, B. 5, 660). Aus Diisopropylsulfid durch Salpetersäure (C., B. 8, 532). Aus Isopropyljodid und Kaliumsulfid (C., B. 5, 661). — Krystallinisch, zerfließlich (C., B. 8, 533). Schmilzt unter  $100^\circ$  (C., B. 5, 660). Die Salze sind äußerst löslich (C., B. 8, 533). —  $\text{KC}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{S}$ . Blättchen (STUFFER, B. 23, 3228).

Chlorid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{ClS} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . Flüssig. Kp<sub>13</sub>:  $79^\circ$  (DUGUET, C. 1906 I, 1529; R. 25, 215).

Amid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NS} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus dem Chlorid mit  $\text{NH}_3$  in trockenem Äther (DUGUET, C. 1906 I, 1529; R. 25, 215). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F:  $60^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

#### 4. Sulfonsäuren $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ .

1. Butan-sulfonsäure-(1), Butan- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Durch Oxydation von Butylmercaptan mit  $\text{HNO}_3$  (GRABOWSKI, A. 175, 344). — Dicker Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Äther (G.). —  $\text{NaC}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S}$ . Tafeln (G.). —  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (G.). —  $\text{AgC}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S}$ . Blättchen (G.). —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (G.). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Ziemlich große Blätter (G.; vgl. G., A. SAIZEW, A. 171, 253). —  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2$ . Blättchen. Schwer löslich in Alkohol (G.). —  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2 + 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Undeutlich krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (G.).

Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{ClS} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . Bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp<sub>13</sub>:  $96-97^\circ$  (DUGUET, C. 1906 I, 1529; R. 25, 216).

Amid  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ . Täfelchen (aus Äther + Ligroin). F:  $45^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol; unlöslich in Ligroin (DUGUET).

2. 2-Methyl-propan-sulfonsäure-(1),  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha$ -sulfonsäure, Isobutan- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Bei der Oxydation von Isobutylmercaptan mit  $\text{HNO}_3$  (MYLIUS, B. 5, 978). — Die freie Säure ist ein Sirup. Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{AgC}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S}$ . Schuppen. —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2$ . Nadeln.

Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{ClS} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . Flüssig. Kp:  $189-191^\circ$  (PAULY, B. 10, 942); Kp<sub>13</sub>:  $79,5-80^\circ$  (DUGUET, R. 21, 80).

Amid  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ . Farblose Flüssigkeit. F:  $14-16^\circ$ . Löslich in Alkohol und Äther (DUGUET, R. 21, 81).

5. Isopentansulfonsäure, „Isoamylsulfonsäure“  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Bei der Einw. von Salpetersäure auf Isoamylmercaptan (ERDMANN, GERATHEWOHL, J. pr. [1] 34, 447; vgl. A. W. HOFMANN, A. 69, 227 Anm.) oder auf Isoamylrhodanid (MEDLOCK, A. 69, 224). — Die freie Säure ist ein Sirup, der im Vakuum körnig-krystallinisch erstarrt (M.). — Gibt beim Einleiten von Chlor im Sonnenlicht Chlorisopentansulfonsäure und Isoamylchlorid (SPRING, WINSSINGER, B. 17, 537). Mit Jodtrichlorid entstehen bei  $130^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr Chlorisopentansulfonsäure,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_4$  (S., W.). —

$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S})_2$ . Blättchen (aus absolutem Alkohol) (M.). —  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S})$ . Tafeln (E., G.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S})_2$  (bei 100°) (E., G.; H.). Blättchen. Löslich in 10 Tln. Wasser von 19° (E., G.).

Chlorisopentansulfonsäure  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{ClS} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Isopentansulfonsäure im Sonnenlicht oder beim Erhitzen dieser Säure mit  $\frac{2}{3}$  Mol.-Gew. Jodtrichlorid im geschlossenen Rohr auf 130° (SPRING, WINSSINGER, B. 17, 537). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{ClS})_2$ . Krystallisiert schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Doppelsalze mit isopentansulfonsäurem Barium (S., W.).  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{ClS})_2 \cdot \text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{ClS})_2 + \text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S})_2 + \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Isopentansulfonsäurechlorid  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{ClS} = \text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_3\text{Cl}$ . Destilliert unter normalem Druck nicht unzersetzt (ENGELHARDT, J. 1884, 505).  $K_{p13}$ : 97,5–98° (DUGUET, R. 21, 80).

Isopentansulfonsäureamid  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ . Flüssig. F: + 3° (DUGUET, R. 21, 82). Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Wasser.

## 6. Sulfonsäuren $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ .

1. *n*-Hexan-sulfonsäure von Worstall  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Durch rauchende Schwefelsäure aus siedendem Hexan (WORSTALL, Am. 20, 666). — Dicke hellbraune Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S})_2$ . Tafeln. Sehr leicht löslich. —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S})_2$ . Sehr leicht löslich.

2. *n*-Hexan-sulfonsäure von Pelouze, Cahours  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Bei der Oxydation von Hexylmercaptan (Bd. I, S. 409) (PELOUZE, CAHOUS, A. 127, 192). — Sirup. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S})_2$  (bei 100°). Schuppen.

## 7. Sulfonsäuren $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ .

1. *Heptan-sulfonsäure*-(1)  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Behandeln von Di-*n*-heptyl-sulfoxyd ( $\text{C}_7\text{H}_{15}$ )<sub>2</sub>SO mit Chlor bei Gegenwart von Wasser, neben chlorierten Heptansulfonsäuren und anderen Verbindungen (SPRING, WINSSINGER, Bl. [2] 49, 72). Durch Einw. von mäßig konz. Salpetersäure auf *n*-Heptyl-thiocyanat (BOGERT, Am. Soc. 25, 289). — Schmilzt etwas oberhalb 15° (W., J. 1887, 1280). Gibt bei längerer Einw. von Chlor im Sonnenlicht Dichlor- und Trichlor-*n*-heptan-sulfonsäure (s. u.) (S., W., Bl. [2] 49, 70). Gibt beim Erhitzen mit  $\text{ICl}_3$  auf 170° Trichlor-heptansulfonsäure, Pentachloronanthensäure und eine ölige Hexachloroxyonanthensäure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}_6$  (S., W., Bl. [2] 49, 71). — Bariumsalz. Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (B.).

Dichlorheptansulfonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S} = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Bei 7–8-stündiger Einw. von Chlor auf Heptan-sulfonsäure-(1) im Sonnenlicht (SPRING, WINSSINGER, Bl. [2] 49, 70). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S})_2$ .

Trichlorheptansulfonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{S} = \text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in Heptan-sulfonsäure-(1) oder beim Erhitzen dieser Säure mit  $\text{ICl}_3$  auf 170° (SPRING, WINSSINGER, Bl. [2] 49, 70). — Zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Chloridivate des Heptans.

2. *Heptan-sulfonsäure*  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Durch rauchende Schwefelsäure aus siedendem Heptan (WORSTALL, Am. 20, 669). — Dicker brauner Sirup. —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S})_2$ . Sehr leicht löslich. —  $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S})_2$ . Sehr leicht löslich.

1-Nitro-heptan-sulfonsäure-(x)  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS} = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_{14} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  aus 1-Nitro-heptan s. Bd. I, S. 156.

8. *n*-Octan-sulfonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf siedendes Octan (WORSTALL, Am. 20, 672). — Dicker hygroskopischer Sirup. —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{S})_2$ . Hellgelb. Sehr leicht löslich. —  $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{S})_2$ . Sehr leicht löslich.

## 2. Monosulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3\text{S}$ .

1. Äthensulfonsäure, Äthylensulfonsäure, „Vinylsulfonsäure“  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus dem Dichlorid der Äthan-disulfonsäure-(1.2) als Hauptprodukt der Umsetzung mit Wasser oder Alkoholen, auch mit Natriumacetat in Eisessig-Lösung (KÖHLER, Am. 19, 737; 20, 680). Durch Destillation des Chlorids der 2-Brom-äthansulfonsäure-(1) unter Überdruck und Kochen des Destillats mit Wasser (K., Am. 20, 680). — Darst. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Acetyläthionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$

(K., *Am.* 20, 682). — Ölige Flüssigkeit. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Chloroform (K., *Am.* 20, 682). — Die Säure reduziert schon in der Kälte Permanganat und ammoniakalische Silberlösung unter Bildung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (K., *Am.* 20, 686). Reduktion zu Äthansulfonsäure erfolgt beim Erhitzen mit Phosphor und HI auf  $170^\circ$  (K., *Am.* 20, 687). Bromwasser liefert  $\alpha$ -Brom-äthylen- $\alpha$ -sulfonsäure (Bd. I, S. 724) (K., *Am.* 20, 692; 21, 349). Ammoniumsulfid liefert Äthan- $\alpha,\beta$ -disulfonsäure (K., *Am.* 19, 732). Durch Kochen mit Wasser oder Alkalien entsteht Isäthionsäure (K., *Am.* 20, 689). Durch Erhitzen mit Salzsäure erhält man 2-Chlor-äthansulfonsäure-(1) (K., *Am.* 20, 690).

$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S}$ . Große Tafeln (aus Wasser) oder kurze Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei  $156^\circ$  und erstarrt wieder zu einer hornigen, in Alkohol unlöslichen Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in kaltem wäßr. und siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther (KOHLEK, *Am.* 20, 683). —  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S}$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in 95%igem, unlöslich in absolutem Alkohol (K., *Am.* 20, 685). —  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S}$ . Tafeln (aus Wasser); Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in siedendem 95%igem Alkohol (K., *Am.* 20, 684). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (K., *Am.* 20, 685). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (K., *Am.* 20, 685).

Chlorid  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{ClS} = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . B. Aus äthansulfonsaurem Kalium mit  $\text{PCl}_5$  in Chloroformsuspension (KOHLEK, *Am.* 20, 685). — Öl.  $\text{Kp}_{250}$ :  $118-120^\circ$ . Zersetzt sich bei Destillation unter gewöhnlichem Druck.

1-Chlor-äthen-sulfonsäure-(1),  $\alpha$ -Chlor-äthylen- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{ClS} = \text{CH}_2\text{:CCl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  s. Bd. I, S. 724.

1-Brom-äthen-sulfonsäure-(1),  $\alpha$ -Brom-äthylen- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{BrS} = \text{CH}_2\text{:CBr}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  s. Bd. I, S. 724.

**2. Propen-(1)-sulfonsäure-(3),  $\beta$ -Propylen- $\alpha$ -sulfonsäure, „Allylsulfonsäure“**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Kochen von Allyljodid mit einer konz. Lösung von Kaliumsulfid entstehen Doppelsalze von allylsulfonsaurem Kalium und KI (v. RAD, *A.* 161, 218). Aus Allylalkohol und  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$  bei  $100^\circ$  (ROSENTHAL, *A.* 233, 38). Aus dem Diäthylester der schwefligen Säure beim Schütteln mit Allyljodid und Kalilauge (ARBUSOW, PISCHTSCHIMUKA, *Jk.* 41, 453; *C.* 1909 II, 685). —  $4\text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{S} + \text{KI}$ . Nadeln. Unbeständig an der Luft (A., P.). —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{S})_2$ . Amorph. Unlöslich in Alkohol (Ro.).

**3. Hexadecen-(1)-sulfonsäure-(x), Cetensulfonsäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_{16}\text{H}_{31}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus Ceten und Schwefelsäureanhydrid (LASARENKO, *B.* 7, 125). — Wachsähnliche Masse. F:  $18^\circ$ . Unlöslich in Wasser. —  $\text{KC}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{S}$ . Blättchen. F:  $105-110^\circ$ . Löst sich in 98–99 Tln. Wasser.

### 3. Monosulfonsäure $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3\text{S}$ .

**Hexadecin-(1)-sulfonsäure-(1), Tetradecylacetylsulfonsäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_{13}\cdot\text{C:C}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus Tetradecylacetylen und konz. Schwefelsäure (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* 33, 3588). —  $\text{Ba}(\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{S})_2$ .

## B. Disulfonsäuren.

### 1. Disulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_6\text{S}_2$ .

**1. Methandisulfonsäure, Methionsäure**  $\text{CH}_4\text{O}_6\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$  s. Bd. I, S. 579.

Chlormethandisulfonsäure  $\text{CH}_3\text{O}_6\text{ClS}_2 = \text{HO}_3\text{S}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  und ähnliche Verbindungen s. Bd. II, S. 25–26.

Dijodmethandisulfonsäure  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{I}_2\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  s. Bd. III, S. 20.

Nitromethandisulfonsäure  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{NS}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_3\text{H}$  s. Bd. II, S. 92.

## 2. Disulfonsäuren $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2$ .

1. *Äthan-disulfonsäure-(1.1), Äthan- $\alpha$ -disulfonsäure, C-Methyl-methion-säure*  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_3\text{H}$  und Derivate s. Bd. I, S. 606.

2. *Äthan-disulfonsäure-(1.2), Äthan- $\alpha$ - $\beta$ -disulfonsäure, „Äthylendisulfon-säure“ („Disulfätholsäure“)*  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Durch Oxydation von Äthylendimercaptan mit rauchender Salpetersäure (WERNER, J. 1862, 425). Bei der

Oxydation von Trithiokohlensäureäthylenester  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{matrix} \text{CS}$  (Syst. No. 2738) mit rauchender Salpetersäure (HUSEMANN, A. 126, 272). Bei der Oxydation der Verbindung

$\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{matrix} \text{C:NH} \cdot \text{HCl}$  (Syst. No. 2738) mit Salpetersäure (MIOLATI, A. 262, 66). Bei der Oxy-

dation von Äthylendirhodanid mit Salpetersäure (BUFF, A. 100, 232). Beim Kochen mit Äthylendibromid mit Kaliumsulfitolösung (BENDER, A. 148, 99). Bei anhaltendem Kochen von 1.1.2-Tribrom-äthan mit Ammoniumsulfitolösung, neben anderen Produkten (MONARI, B. 18, 1350). Durch Einw. von Ammoniumsulfid auf Äthylendisulfonsäure  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (KÖHLER, Am. 19, 732). Beim Erhitzen von Propionamid oder Propionitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 148, 150). — Darst. Durch Eintragen von Äthylendibromid in eine heiße, gesättigte, wäbr. Lösung von Natriumsulfid am Rückflußkühler, bis der Geruch von  $\text{SO}_2$  wahrnehmbar wird; beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz aus (KÖHLER, Am. 19, 732). Man erhitzt 95 g Äthylendibromid mit einer gesättigten Lösung von 120 g neutralem Ammoniumsulfid bis zur Auflösung des Bromids, stellt das Bariumsalz dar und führt dieses in das Natriumsalz über (AUTENRIETH, RUDOLPH, B. 34, 3473). — Freie Äthandisulfonsäure wird durch Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der filtrierten Lösung erhalten (HUSEMANN, A. 126, 273).

Sehr zerfließliche Krystallmasse mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Hu., A. 126, 273); verliert beim Erwärmen auf dem Wasserbade das Krystallwasser (MIOLATI, A. 262, 66). Krystallisiert aus Eisessig + etwas Essigsäureanhydrid in wasserfreien Nadeln (KÖHLER). Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung:  $100^\circ$  (KÖHLER),  $104^\circ$  (korr.) (MIOLATI). Leicht löslich in Alkohol (Hu.). — Gibt beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Ätzkali Acetylen, Wasserstoff und Sulfite (BERTHELOT, C. r. 69, 563).

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2$ . Prismen (HUSEMANN, A. 126, 275). —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2$ . Monoklin-prismatische (Groth, Ch. Kr. 3, 124) Krystalle. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 4269 Tln. gewöhnlichen Alkohols bei  $21^\circ$  (GUARESCHI, G. 9, 88). —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (BENDER, A. 148, 100; GUARESCHI, G. 9, 88; OTTO, J. pr. [2] 36, 438). Monoklin-prismatisch (REUSCH, A. 148, 99; OTTO, J. pr. [2] 36, 438; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 124). Nicht sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (B.). —  $\text{KC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Krystallkrusten (Hu.). —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2$ . Vierseitige Prismen (Hu.). Löst sich in 2,64 Tln. Wasser von  $17^\circ$  (GUARESCHI). —  $\text{CuC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Hellblaue Prismen. Verliert  $2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  unter Grünfärbung bei  $100^\circ$ , den Rest bei  $170^\circ$  unter Weißfärbung (Hu.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2 + \text{AgC}_2\text{H}_5\text{O}_6\text{S}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ . Kugelige Krystallaggregate (Hu.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2$ . Täfelchen. Sehr löslich in Wasser (Hu.). —  $\text{MgC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Prismen und Täfelchen. Verliert die Hälfte des Krystallwassers bei  $100^\circ$ , den Rest bei  $180^\circ$  (Hu.). —  $\text{CaC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2$ . Täfelchen (Hu.). —  $\text{BaC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2$ . Prismen (aus heißem Wasser) (Hu.). Löst sich in 21,6 Tln. Wasser von  $21^\circ$  und in 35,1 Tln. Wasser von  $17^\circ$  (GUARESCHI). —  $\text{BaC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Oktaeder (aus Wasser bei freiwilligem Verdunsten). Schwerer löslich als das wasserfreie Salz (Hu.). —  $\text{ZnC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Täfelchen (Hu.). —  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krusten. Leicht löslich (Hu.). —  $\text{HgC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Schwer löslich (Hu.). —  $\text{PbC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (Hu.).

Diäthylester  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch gelindes Erwärmen des Silbersalzes der Äthan-disulfonsäure-(1.2) mit überschüssigem Äthyljodid (AUTENRIETH, BERNHEIM, B. 37, 3806). — Prismen (aus Alkohol oder Äther, bezw. Benzol + Petroläther). F:  $77,5^\circ$ . Leicht löslich in Benzol, Chloroform, siedendem Alkohol, schwer in kaltem Äther, Alkohol. — Wird von Wasser oder Alkalien leicht verseift. Liefert mit alkoholischem Ammoniak viel äthandisulfonsaures Ammonium und etwas äthandisulfonsaures Äthylamin.

Äthan- $\alpha$ - $\beta$ -bis-[sulfonsäurechlorid]  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2 = \text{ClO}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ . B. Aus dem Kalium- oder dem Natriumsalz der Äthan-disulfonsäure-(1.2) mit Phosphorpentachlorid (KÖNIGS, B. 7, 1163; KÖHLER, Am. 19, 734; AUTENRIETH, RUDOLPH, B. 34, 3474). Durch

Einw. von Phosgen auf die freie Äthandisulfonsäure (KOH., *Am.* 19, 736). — Nadeln (aus Äther) (KOE.); Tafeln (aus Chloroform) (KOE.). F: 91° (KOE.; A., R.), 95° (KOE.). Fängt bei 80° an zu sublimieren (KOE.). — Beim Erwärmen von Äthandisulfonsäuredichlorid auf 160° wird SO<sub>2</sub> abgespalten und β-Chlor-äthan-α-sulfonsäurechlorid CH<sub>3</sub>Cl·CH<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>Cl gebildet (KOE.). Äthandisulfonsäuredichlorid wird von Wasser, besonders in der Kälte, ziemlich langsam zersetzt; es wird dabei hauptsächlich Äthylensulfonsäure gebildet; gleichzeitig erfolgt Regenerierung von Äthan-disulfonsäure-(1.2) in geringerer Menge (KOE.). Alkohol wirkt wesentlich schneller zersetzend als Wasser; als Zersetzungsprodukte treten auf Äthandisulfonsäure, Äthylensulfonsäure, Diäthyläther und Äthylchlorid (KOE.). Beim Erhitzen von Äthandisulfonsäuredichlorid mit 1 Mol.-Gew. PCl<sub>5</sub> auf 150–160° entsteht β-Chlor-äthan-α-sulfonsäurechlorid (KOE.). Bei der Einw. von Ammoniak entsteht Anhydrotaurin CH<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub> (KOE.). Bei der Einw. von Anilin in Benzollösung entsteht Äthylensulfonsäureanilid CH<sub>2</sub>:CH·SO<sub>2</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Syst. No. 1665) (A., R.; vgl. KOE.).

Äthan-diselenonsäure-(1.2) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Se<sub>2</sub> = HO<sub>3</sub>Se·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·SeO<sub>3</sub>H s. S. 27.

### 3. Disulfonsäuren C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>.

1. *Propan-disulfonsäure-(1.2), Propan-α,β-disulfonsäure* C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> = HO<sub>3</sub>S·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·SO<sub>3</sub>H. B. Aus Butyramid und rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 153). Aus Buttersäure und Chlorsulfonsäure bei 140° (BAUMSTARK, A. 140, 83). Beim Kochen von 1 Tl. Propylendibromid mit 10 Tln. einer gesättigten wäßr. Lösung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (MONARI, B. 18, 1344). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Krystalle. Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei (M.). — BaC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Krystalle (BU., H.). Schwer löslich in Wasser (M.). Wird bei 200° nicht verändert (M.). — PbC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (BA.).

Dichlorid C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = ClO<sub>3</sub>S·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>Cl. B. Aus propan-α,β-disulfonsäurem Natrium mit PCl<sub>5</sub> (AUTENRIETH, RUDOLPH, B. 34, 3477). — Blättchen (aus Petroläther). F: 48°. Ziemlich schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich. — Bei der Einw. von Anilin in Benzollösung entsteht Propylensulfonsäureanilid CH<sub>3</sub>:CH:CH·SO<sub>2</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

2. *Propan-disulfonsäure-(1.3), Propan-α,γ-disulfonsäure, „Trimethylen-disulfonsäure“* C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> = HO<sub>3</sub>S·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·SO<sub>3</sub>H. B. Beim Kochen von 1 Tl. Trimethylen dibromid mit 8 Tln. einer gesättigten Lösung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (MONARI, B. 18, 1345). — Krystallisiert (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in Nadeln (M.). Zerflüßlich (M.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). Zersetzt sich beim Schmelzen (M.). — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Krystalle. In Wasser leicht löslich, in Alkohol und Äther unlöslich (AUTENRIETH, BERNHEIM, B. 37, 3808). — Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> + 4 $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Prismatische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (M.). — Ag<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Prismen. Leicht löslich in Wasser (A., B.). — BaC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Prismen (aus Wasser). Verliert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alles Krystallwasser. Wird durch Alkohol wasserfrei ausgeschieden (M.).

Diäthylester C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>S·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus propan-α,γ-disulfonsäurem Silber mit Äthyljodid (AUTENRIETH, BERNHEIM, B. 37, 3808). — Öl. — Liefert mit wäßr. oder alkoholischem Ammoniak propan-α,γ-disulfonsaures Ammonium.

### 4. Disulfonsäuren C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>.

1. *Butan-disulfonsäure-(2.2), Butan-β,β-disulfonsäure* C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·C(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> s. Bd. I, S. 668.

2. *2-Methyl-propan-disulfonsäure-(1.2), β-Methyl-propan-α,β-disulfonsäure, Isobutan-α,β-disulfonsäure* C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> = HO<sub>3</sub>S·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·SO<sub>3</sub>H. B. Aus Isobutylen dibromid und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (HAGELBERG, B. 23, 1089). — Sirup. — BaC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Drusen (aus Alkohol).

5. *n-Hexan-disulfonsäure* C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>. B. Durch Einleiten von SO<sub>3</sub> in siedendes Hexan (WORSTALL, *Am.* 20, 667). — Dicker hygroskopischer Sirup. — Alle Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. — BaC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. — PbC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>.

6. *n-Heptan-disulfonsäure* C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>. B. Durch Einleiten von SO<sub>3</sub> in siedendes Heptan (WORSTALL, *Am.* 20, 670). — Breiige, dunkelbraune, sehr hygroskopische Masse. — BaC<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Sehr leicht löslich in Wasser. — PbC<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Sehr leicht löslich in Wasser.

7. *n*-Octan-disulfonsäure  $C_8H_{18}O_6S_2 = C_8H_{16}(SO_3H)_2$ . B. Durch  $SO_2$  aus siedendem Octan (WORSTALL, *Am.* 20., 673). — Braune breiige hygroskopische Masse. — Alle Salze sind sehr leicht löslich.

## 2. Disulfonsäure $C_nH_{2n}O_6S_2$ .

Isobutylendisulfonsäure  $C_4H_8O_6S_2$  von ungewisser Konstitution s. Bd. II, S. 320.

## C. Trisulfonsäuren.

### Trisulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_9S_3$ .

1. Methantrisulfonsäure  $CH_4O_9S_3 = CH(SO_3H)_3$  s. Bd. II, S. 25.

2. Äthan-trisulfonsäure-(1.1.2), Äthan- $\alpha.\alpha.\beta$ -trisulfonsäure  $C_2H_6O_9S_3 = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H)_2$  s. S. 18.

3. Propan-trisulfonsäure-(1.2.3), Propan- $\alpha.\beta.\gamma$ -trisulfonsäure  $C_3H_8O_9S_3 = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen von 1.2.3-Trichlor-propan mit Kaliumsulfittlösung (SCHÄUFFELN, *A.* 148, 117). Durch Einw. einer konz. Lösung von Ammoniumsulfid auf 1.2.3-Tribrom-propan (SCHÖBER, *Am.* 32, 166). —  $(NH_4)_3C_3H_5O_9S_3 + H_2O$ . Krystalle (aus Wasser) (SCHO.). Schmilzt oder verkohlt bei  $360^\circ$  nicht (SCHO.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol (SCHO.). —  $Ba_3(C_3H_5O_9S_3)_2$ . Krystallpulver. In Wasser sehr wenig löslich (SCHÄ.). —  $Ba_3(C_3H_5O_9S_3)_2 + 5H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol und Wasser (SCHO.).

## D. Oxy-sulfonsäuren.

### 1. Sulfonsäuren der Monooxyverbindungen.

#### Sulfonsäuren der Monooxyverbindungen $C_nH_{2n+2}O$ .

1. Sulfonsäuren des Methanols  $CH_4O$ .

Methanolsulfonsäure, Oxymethansulfonsäure  $CH_4O_4S = HO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$  s. Bd. I, S. 578.

Methanoldisulfonsäure, Oxymethandisulfonsäure  $CH_4O_5S_2 = HO \cdot CH(SO_3H)_2$  s. Bd. II, S. 25.

Methanthioldisulfonsäure, Methylmercaptandisulfonsäure  $CH_4O_5S_3 = HS \cdot CH(SO_3H)_2$  s. Bd. II, S. 95.

Methanoltrisulfonsäure, Oxymethantrisulfonsäure  $CH_4O_{10}S_3 = HO \cdot C(SO_3H)_3$  s. Bd. III, S. 8.

Methanthioltrisulfonsäure, Methylmercaptantrisulfonsäure  $CH_4O_5S_4 = HS \cdot C(SO_3H)_3$  s. Bd. III, S. 134.

2. Sulfonsäuren des Äthanols  $C_2H_6O$ .

Äthanol-(1)-sulfonsäure-(2),  $\beta$ -Oxy-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, Isäthionsäure  $C_2H_6O_4S = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . B. Durch Einleiten von Äthylen in Chlorsulfonsäure (vgl. dazu KLASON, *J. pr.* [2] 19, 234) und nachfolgendes Erwärmen auf  $80^\circ$  erhält man ein Produkt, das beim Behandeln mit Wasser neben anderen Verbindungen ein Anhydrid  $C_2H_4O_3S$  [Nadeln; schmilzt oberhalb  $240^\circ$  unter Zersetzung] liefert; wird dieses Anhydrid mit Wasser

über 100° erhitzt, so entsteht Isäthionsäure (BAUMSTARK, Z. 1867, 566). Bei der Einw. von  $\text{SO}_3$  auf absoluten Alkohol entsteht Carbylsulfat  $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3 \text{---} \text{O}$ , das beim Erwärmen mit Wasser Isäthionsäure liefert (MAGNUS, A. 6, 163; *Ann. d. Physik* 47, 509). Isäthionsäure entsteht beim Kochen von Äthionsäure  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  mit Wasser (MAGNUS, A. 32, 251). Bei Einw. von  $\text{SO}_3$  auf äthylschwefelsaures Barium und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (MEVES, A. 143, 196). Veresterte Isäthionsäure bildet sich bei Einw. von  $\text{SO}_3$  auf Äther (aus intermediär entstandenem Diäthylsulfat) (WETHERILL, A. 66, 117; E. ERLENMEYER, A. 162, 379; vgl.: KLASON, J. pr. [2] 19, 259; R. HÜBNER, A. 223, 208). Isäthionsäure entsteht beim Erhitzen von Äthylenchlorhydrin mit Kaliumsulfid auf 180° (COLLMANN, A. 148, 107). Beim Kochen von Äthylendibromid oder Äthylenchlorbromid mit einer wäßr. Natriumsulfidlösung (JAMES, Soc. 43, 43). Beim Erhitzen von Äthylennitroxid mit Kaliumdisulfid auf 100° (E. ERLENMEYER, DARMSTÄDTER, Z. 1868, 342). Bei der Oxydation von Monothioäthylenglykol (Bd. I, S. 470) mit Salpetersäure (CARIUS, A. 124, 260). Durch Oxydation des Cysteins (aus Cystinsteinen) mit  $\text{HNO}_3$  (NEUBERG, B. 35, 3163). Aus Äthylensulfonsäure durch Kochen mit Wasser oder Alkalien (KOHLER, Am. 20, 689). Aus Taurin mit Kaliumnitrit in verdünnter Salpetersäure (GIBBS, J. 1858, 550). — Man leitet in 13 Tle. absoluten Äther bei 0° unter sorgfältigem Mischen 15 Tle.  $\text{SO}_3$ , gießt dann in viel Wasser, wäscht das abgeschiedene Diäthylsulfat mit Wasser bis zu neutraler Reaktion, trocknet es rasch über Schwefelsäure im Vakuum, behandelt es nochmals mit einer ihm gleichen Menge  $\text{SO}_3$  und gießt wieder in Wasser. Die wäßr. Flüssigkeiten werden anhaltend mit Wasser gekocht, dann mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert und eingedampft. Erst kristallisiert methionsaures Barium und dann isäthionsaures Barium aus (R. HÜBNER, A. 223, 211; vgl.: LIEBIG, A. 13, 32; STEMPNEWSKI, Z. 14, 96; B. 15, 947). Auch die angegebenen Bildungen aus äthylschwefelsaurem Barium und  $\text{SO}_3$  (MEVES, A. 143, 196) sowie aus Äthyl- und Chlorsulfonsäure (KLASON, J. pr. [2] 19, 254) lassen sich zur Darstellung von Isäthionsäure gebrauchen.

Die Isäthionsäure bildet einen stark sauren Sirup, der beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer strahlig-kristallinischen, äußerst hygroskopischen Masse erstarrt (CARL, B. 14, 64). Elektrische Leitfähigkeit: COJAZZI, G. 30 I, 188. Verhält sich gegenüber Phenolphthalein, Lackmus, Orcin, Rosolsäure, Poirrier-Blau und Helianthin wie eine einbasische Säure (ASTRUC, C. r. 130, 1563). Die verdünnte wäßr. Lösung der Isäthionsäure wird durch Kochen nicht zersetzt (LIEBIG, A. 13, 33). Isäthionsäure wird von Chromsäure zu Sulfoessigsäure  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oxydiert (CARL, B. 14, 64). Isäthionsaures Ammonium geht bei 230–240° in diisäthionsaures Ammonium (S. 15) über; daneben entsteht das Ammoniumsalz der Isäthionylisäthionsäure (S. 15) (CARL, B. 12, 1604). Das Kaliumsalz gibt beim Schmelzen diisäthionsaures Kalium (KOHLER, Am. 20, 689). Das Bariumsalz geht bei 190–210° in diisäthionsaures Barium über; bei 250° liefert es außerdem sulfoessigsaures Barium (CARL, B. 14, 65). Beim Schmelzen von isäthionsaurem Kalium mit Kali entsteht Acetylen neben Wasserstoff und Kaliumsulfid (BERTHELOT, C. r. 69, 564).

$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{S}$ . Oktaeder (REGNAULT, A. 25, 40) oder Tafeln (STRECKER, A. 91, 100). F: 130° (CARL, B. 12, 1604). —  $\text{KC}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{S}$ . Säulen oder Blättchen (LIEBIG, A. 13, 35). F: 190° (KOHLER, Am. 20, 689). —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Oktaeder (LIEBIG, A. 13, 34). —  $\text{AgC}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{S}$ . Nadeln. Sehr hygroskopisch (STEMPNEWSKI, Z. 14, 96; B. 15, 947). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_2$ . Rhombisch-bipyramidale (HAUSHOFER, Z. Kr. 4, 571; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 124) Krystalle. In Wasser leicht löslich (MAGNUS, A. 6, 167); löslich in 16,4 Tln. 60%igem Alkohol bei 14° (CARL, B. 12, 1606).

Verbindung von Isäthionsäure mit Dimethylsulfat („Dimethylisäthiondischwefelsäure“)  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}_2 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}(\text{OH}) \text{---} \text{SO}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  (?). B. Zur Darstellung des Natriumsalzes reibt man 100 g isäthionsaures Natrium mit 67 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammen und versetzt das homogene Gemisch mit überschüssigem, absolutem Methylalkohol. Nach mehrtägigem Stehen filtriert man vom Natriumsulfat ab, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, neutralisiert mit Soda und fällt die Lösung mit absolutem Alkohol. Man destilliert das alkoholische Filtrat dieses Niederschlags ab, trocknet den Rückstand bei 80° und kristallisiert ihn endlich aus siedendem absolutem Alkohol um (ENGELCKE, A. 218, 273; vgl. GRUTHER, A. 218, 291). —  $\text{NaC}_4\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}_2$ . Tafeln. Zerfließt an feuchter Luft (E.). Das trockne Salz zersetzt sich nicht bei 80° (E.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Methylalkohol, Isäthionsäure und Natriumdisulfat (E.). Wird durch die berechnete Menge Schwefelsäure und Zusatz von Methylalkohol nicht zerlegt (E.).

Verbindung von Isäthionsäure mit Diäthylsulfat („Diäthylisäthiondischwefelsäure“)  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}_2 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}(\text{OH}) \text{---} \text{SO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  (?). B. Das Natriumsalz entsteht aus isäthionsaurem Natrium durch Behandlung mit Schwefelsäure und

Alkohol (ENGELKE, A. 218, 279; vgl. GEUTHER, A. 218, 291). —  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_8\text{S}_2$ . Krystalle. Das trockne Salz zersetzt sich bei  $65^\circ$  (E.). Zerfließt an feuchter Luft (E.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Alkohol, Isäthionsäure und Natriumdisulfat (E.).

**$\beta$ -Äthoxy-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, Äthyläther-isäthionsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Natriumsalz entsteht aus  $\beta$ -Chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäurechlorid und überschüssigem Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (BUCHANAN, C. r. 65, 418; A. Spl. 5, 379; R. HÜBNER, A. 223, 218); ferner aus  $\beta$ -chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäurem Natrium mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (H., A. 223, 223). Man zerlegt das erhaltene Natriumsalz mit Alkohol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , isoliert die hierbei entstandene Verbindung von Äthylätherisäthionsäure und Äthylschwefelsäure (s. u.) mittels des Bleisalzes, zersetzt dieses mit  $\text{H}_2\text{S}$ , kocht die Flüssigkeit mit Wasser und neutralisiert dann mit Bleicarbonat; das erhaltene Bleisalz zerlegt man durch  $\text{H}_2\text{S}$  (H., A. 223, 224, 232). — Dicker Sirup. Krystallisiert bei längerem Stehen.  $D^{21}_4$ : 1,359 (H.). —  $\text{NaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Säulen. Krystallisiert aus absolutem Alkohol in wasserfreien Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser lösen, und von denen 1 Tl. sich bei  $15^\circ$  in 37 Tln. absolutem Alkohol löst (H.). —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Blaßgrünblaue Blättchen (H.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Außerordentlich löslich in Wasser. —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (H.).

Verbindung von Äthylätherisäthionsäure mit Äthylschwefelsäure  
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}(\text{OH}) < \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}} > \text{SO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (?). B. Beim Übergießen von 5,6 g Natriumsalz der Äthylätherisäthionsäure mit 7,0 g Schwefelsäure und absol. Alkohol; man verdunstet die filtrierte Lösung, löst den Rückstand in Wasser und neutralisiert mit  $\text{PbCO}_3$  (R. HÜBNER, A. 223, 224). — Die freie Säure kann in verdünnter, wäbr. Lösung kurze Zeit, ohne sich zu zersetzen, gekocht werden, zerfällt aber bei längerem Kochen in Äthylätherisäthionsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alkohol. Die Salze sind in Wasser äußerst löslich. Im trocknen Zustande zersetzen sie sich oberhalb  $90^\circ$ ; ihre wäbr. Lösung kann aber unzersetzt im Wasserbade verdampft werden. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2$ . —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). —  $\text{CuC}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Blaßblaue Schuppen. —  $\text{BaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Schuppen. —  $\text{ZnC}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). —  $\text{PbC}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2$ . Nadeln.

**Diäthyläther- $\beta,\beta'$ -disulfonsäure, Diisäthionsäure**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_7\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von isäthionsäurem Ammonium auf  $230-240^\circ$ ; es wird durch Umkrystallisieren aus 93%igem Alkohol gereinigt (CARL, B. 12, 1604; vgl. SEYBERTH, B. 7, 391). Das Kaliumsalz bildet sich beim Schmelzen von isäthionsäurem Kalium (KOHLEB, Am. 20, 689). Das Bariumsalz bildet sich beim Erhitzen von isäthionsäurem Barium auf  $190-210^\circ$  (CARL, B. 14, 65). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_7\text{S}_2$ . Blättchen. F:  $196-198^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser (C., B. 12, 1606). —  $\text{BaC}_4\text{H}_{10}\text{O}_7\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. 1 Tl. löst sich in 979,4 Tln. 60%igem Alkohol bei  $40^\circ$  (C., B. 12, 1606).

**Schwefelsäureester der Isäthionsäure, Äthionsäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Anhydrid der Äthionsäure (Carbysulfat) entsteht bei Einw. von  $\text{SO}_3$  auf absoluten Alkohol; es gibt mit Wasser Äthionsäure (REGNAULT, A. 25, 32; MAGNUS, A. 6, 163; A. 32, 249; Ann. d. Physik 47, 509). Äthionsäureanhydrid entsteht ferner aus Äthylen und  $\text{SO}_3$  (REGNAULT). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Äthylen erhält man, nachdem man den entstandenen Chlorsulfonsäureäthylester im Vakuum abdestilliert hat, einen Rückstand, der mit Wasser Äthionsäure liefert (KLASON, J. pr. [2] 19, 253). — Äthionsäure läßt sich nicht in freiem Zustande isolieren. Beim Abdampfen ihrer Lösung zerfällt sie in Schwefelsäure und Isäthionsäure (M., A. 32, 254). —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (M., A. 32, 253). —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{S}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (M., A. 32, 253). —  $\text{BaC}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{S}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 10 Tln. Wasser bei  $20^\circ$ . Wird aus der wäbr. Lösung schon durch wenig absoluten Alkohol gefällt (Unterschied von isäthionsäurem Barium). Die verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden; die konzentrierte zersetzt sich beim Eindampfen (M., A. 32, 253).

**Äthionsäureanhydrid, „Carbysulfat“**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{S}_2 = \text{O}_3\text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O}$  s. Syst.

No. 3008.

**Isäthionsäureäthylester**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus isäthionsäurem Silber und Äthyljodid (STEMPNEWSKY, Zh. 14, 95; B. 15, 947). — Sirup. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol.

**Äthylätherisäthionsäureäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäurechlorid und 2 Mol.-Gew. alkoholfreiem Natriumäthylat (R. HÜBNER, A. 223, 220). — Flüssig.  $D^{18}_4$ : 1,168. Nicht destillierbar.

**Isäthionylisäthionsäure**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7\text{S}_2 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (?). B. Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von isäthionsäurem



Ammonium auf 230–240° und bleibt in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das diisäthionsaure Ammonium auskrystallisiert ist (CARL, B. 12, 1606). —  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_7\text{S}_2$ . Äußerst hygroskopisch. Reagiert sauer.

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, Bromisäthionsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{BrS} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  s. Bd. I, S. 818, Z. 4 v. u.

$\beta, \beta'$ -Dibrom-diäthyläther- $\beta, \beta'$ -disulfonsäure, Dibromdiisäthionsäure  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_7\text{Br}_2\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  s. Bd. I, S. 819, Z. 6 v. o.

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -acetoxy-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, Acetat der Bromisäthionsäure  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_6\text{BrS} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  s. Bd. II, S. 155, Z. 8 v. o.

Schwefelsäureester der  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, Bromäthionsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_7\text{BrS}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  s. Bd. I, S. 819, Z. 9 v. o.

Oxäthylsulfonäthansulfonsäure,  $\beta$ -Oxy-diäthylsulfon- $\beta'$ -sulfonsäure  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Anhydrid  $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 2952) entsteht bei der Oxydation einer gekühlten, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Lösung von Oxy-äthylsulfonäthansulfonsäureanhydrid  $\text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$  mit  $\text{KMnO}_4$  (BAUMANN, WALTER, B. 26, 1136). — Sirup. —  $\text{KC}_4\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2$ . Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{AgC}_4\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_2)_2$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Äthanol-(1)-disulfonsäure-(1.2),  $\alpha$ -Oxy-äthan- $\alpha, \beta$ -disulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_7\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  s. S. 18.

2-Brom-äthanol-(1)-trisulfonsäure-(1.2.2),  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-äthan- $\alpha, \alpha, \beta$ -trisulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_{10}\text{BrS}_3 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CBr}(\text{SO}_3\text{H})_2$  s. Bd. III, S. 603.

### 3. Sulfonsäuren der Alkohole $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .

#### 1. Sulfonsäuren des Propanols-(1).

Propanol-(1)-sulfonsäure-(3),  $\gamma$ -Oxy-propan- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{S} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Durch Kochen von Allylalkohol mit konz.  $\text{KHSO}_4$ -Lösung, neben Schwefelsäure und Äthylschwefelsäure (MARCKWALD, FRAHNE, B. 31, 1863; vgl. auch MÜLLER, B. 6, 1442). Durch Einw. von Schwefelsäureanhydrid auf Propylalkohol (Mü.). Durch Reduktion der Verbindung  $\text{NaO}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$  (aus Acrolein und Natriumdisulfit) (S. 18) mit Natriumamalgam (Mü.; vgl. MA., F.). — Sirup. —  $\text{KC}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{S}$ . Blättchen (aus 90%igem Alkohol). Zerfließlich (MA., F.).

#### 2. Sulfonsäuren des Propanols-(2).

3-Chlor-propanol-(2)-sulfonsäure-(1),  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-propan- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{ClS} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erhitzen gleichmolekularer Mengen Epichlorhydrin und Natriumdisulfit auf 100° (DARMSTÄDTER, A. 148, 126). — Sirup. Zieht begierig Feuchtigkeit an (D.). Das Natriumsalz geht bei anhaltendem Kochen mit Natriumsulfit in das Natriumsalz der Propanol-(2)-disulfonsäure-(1.3) über (PAZSCHKE, J. pr. [2] 1, 94). —  $\text{NaC}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{ClS} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (P.). —  $\text{NaC}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{ClS} + \text{H}_2\text{O}$ . Vier- und sechseckige Tafeln (aus Alkohol) (D.). —  $\text{NaC}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{ClS} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (aus Wasser) (D.). —  $\text{AgC}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{ClS} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (D.). —  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{ClS})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (D.). —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{ClS})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (D.). —  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{ClS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (D.).

Propanol-(2)-disulfonsäure-(1.3),  $\beta$ -Oxy-propan- $\alpha, \gamma$ -disulfonsäure  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_7\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Dichlorhydrin mit einer Lösung von Kaliumsulfid (SCHÄUFFELEN, A. 148, 111). Aus Epichlorhydrin durch Kochen mit Kaliumsulfidlösung (PAZSCHKE, J. pr. [2] 1, 86). Aus  $\gamma$ -chlor- $\beta$ -oxy-propan- $\alpha$ -sulfonsaurem Natrium durch Kochen mit Natriumsulfidlösung (P., J. pr. [2] 1, 96). — Sirup. —  $\text{K}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_7\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem (SCH.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_7\text{S}_2$ . Warzen. Unlöslich in absolutem Alkohol (SCH.). —  $\text{BaC}_3\text{H}_6\text{O}_7\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Warzen. In Wasser ziemlich schwer löslich (SCH.). —  $\text{PbC}_3\text{H}_6\text{O}_7\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Große Krystalle; in Wasser sehr löslich (SCH.).

**4. Sulfonsäuren der Alkohole  $C_4H_{10}O$ .**

1. *Sulfonsäure des Butanols-(1)*  $C_4H_{10}O = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Butanol-(1)-sulfonsäure-(3),  $\delta$ -Oxy-butan- $\beta$ -sulfonsäure  $C_4H_9O_4S = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Bei der Reduktion von Butanal-(1)-sulfonsäure-(3) mit Natriumamalgam und Schwefelsäure (HAUBNER, *M.* 12, 553). — Bei der Destillation des Natriumsalzes mit CaO entstehen Crotylalkohol und Butylalkohol. —  $NaC_4H_9O_4S$  (bei 150°). Krystallinisch.

2. *Sulfonsäure des 2-Methyl-propanols-(2)*  $C_4H_{10}O = HO \cdot C(CH_3)_3$  (vgl. auch No. 3).

2-Methyl-propanol-(2)-sulfonsäure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl-propan- $\alpha$ -sulfonsäure  $C_4H_{10}O_4S = (CH_3)_3C(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . B. Bei 4-stündigem Kochen von 5 g Bromtrimethylcarbinol  $(CH_3)_3C(OH) \cdot CH_2Br$  mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von  $(NH_4)_2SO_3$  (GARZINO, *J.* 1889, 1327). —  $NaC_4H_9O_4S$ . Blättchen (aus Alkohol).

3. *Sulfonsäure, von welcher es ungewiß ist, ob sie von 2-Methyl-propanol-(1) oder von 2-Methyl-propanol-(2) abzuleiten ist* (vgl. auch No. 2).

2-Methyl-propanolsulfonsäure, Oxyisobutansulfonsäure  $C_4H_{10}O_4S = (CH_3)_3C(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $(CH_3)_3C(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . B. Neben der racem. Verbindung  $O[Si(C_2H_5)(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot C_4H_9]_2$  bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Chlor-äthylisobutyl-benzyl-monosilan in Chloroform (LUFF, KIPPING, *Soc.* 93, 2014). — Nur als 1-Methyl-aminsalz (Syst. No. 1594) bekannt.

**5. Sulfonsäuren von 2-Methyl-butanolen  $C_5H_{12}O$ . Die Konstitution und die Einheitlichkeit der hier aufgeführten Verbindungen ist ungewiß.**

a) 2-Methyl-butanolsulfonsäure von Schwarz  $C_5H_{12}O_4S = HO \cdot C_5H_{11} \cdot SO_3H$ . B. Aus Isoamylalkohol und  $SO_3$  (SCHWARZ, *B.* 3, 691). —  $Ba(C_5H_{11}O_4S)_2$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol.

b) 2-Methyl-butanolsulfonsäure von Worstall  $C_5H_{12}O_4S = HO \cdot C_5H_{11} \cdot SO_3H$ . B. Aus Isoamylchlorid und rauchender Schwefelsäure (WORSTALL, *Ann. Soc.* 25, 932). —  $Ba(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. Löslich in verdünntem Alkohol.

c) 2-Methyl-butanolsulfonsäure von Falk  $C_5H_{12}O_4S = HO \cdot C_5H_{11} \cdot SO_3H$ . B. Man behandelt Fuselölamylen mit unterchloriger Säure und läßt  $Na_2SO_3$  auf das entstandene Amylenchlorhydrin  $C_5H_{10}(OH)Cl$  einwirken (FALK, *J. pr.* [2] 2, 272). — Die Säure zersetzt sich beim Abdampfen. —  $Cu(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$ . Blaßblaue Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ca(C_5H_{11}O_4S)_2$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_5H_{11}O_4S)_2$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**6. Sulfonsäure des 2-Methyl-pentanols-(1)  $C_6H_{14}O = HO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$ .**

2-Methyl-pentanol-(1)-sulfonsäure-(2),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methyl-pentan- $\beta$ -sulfonsäure  $C_6H_{14}O_4S = HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von Methylpropylacetaldehydsulfonsäure  $HO \cdot C(CH_3)(SO_3H) \cdot C_3H_7$  durch Natriumamalgam (LUDWIG, *M.* 9, 670). — Das Natriumsalz liefert beim Glühen mit Kalk  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -propyl-äthylalkohol und 2-Methyl-penten-(2)-ol-(1). —  $NaC_6H_{13}O_4S$ . Amorph. Sehr hygroskopisch.

**7. Sulfonsäuren des 2,6-Dimethyl-octanols-(8)  $C_{10}H_{22}O = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .**

2,6-Dimethyl-octanol-(8)-sulfonsäure-(x)  $C_{10}H_{22}O_4S = HO \cdot C_{10}H_{21} \cdot SO_3H$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von d-Citronellol mit Natriumdisulfidflösung (LABBÉ, *Bl.* [3] 21, 1079). —  $NaC_{10}H_{21}O_4S$ . Zerfließlich. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

2,6-Dimethyl-octanol-(8)-disulfonsäure-(x,x)  $C_{10}H_{22}O_7S_2 = HO \cdot C_{10}H_{21} \cdot (SO_3H)_2$ . B. Das Natriumsalz entsteht aus Geraniol und Natriumdisulfidflösung (LABBÉ, *Bl.* [3] 21, 1079). —  $Na_2C_{10}H_{20}O_7S_2$ . Weiß, zerfließlich. Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und heißem Methylalkohol.

**2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.****1. Sulfonsäure des Propandicls-(1,2)  $C_3H_8O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .**

Propandiol-(1,2)-sulfonsäure-(3),  $\beta$ , $\gamma$ -Dioxy-propan- $\alpha$ -sulfonsäure  $C_3H_8O_5S = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . B. Durch Oxydation von  $\alpha$ -Thio-glycerin mit verdünnter Salpeter-

säure (Carius, A. 124, 226). —  $\text{KC}_3\text{H}_7\text{O}_5\text{S}$ . Nadeln. Sehr zerfließlich. —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_5\text{S})_2$ . Nadeln. —  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_5\text{S})_2$ . Nadeln. —  $\text{Pb}_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_5\text{S})_2$ .

## 2. Sulfonsäure eines Butandiols $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

Butandioldisulfonsäure, Dioxybutandisulfonsäure  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}_2 = (\text{HO})_2\text{C}_4\text{H}_8(\text{SO}_3\text{H})_2$ .  
 B. Das Natriumsalz bildet sich beim Stehen des Erythritanhydrides  $\text{CH}_2 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ .  
 (Kp: 138°) (Syst. No. 2669) mit einer konz. Lösung von  $\text{NaHSO}_3$  (Przybytek, B. 20, 3237).  
 — Die freie Säure krystallisiert aus Alkohol in zerfließlichen Nadeln. Ihre wäßr. Lösung zersetzt sich schon bei 50°. Die Salze sind sehr beständig. —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Löslich bei 22° in 8,4 Tln. Wasser. Unlöslich in Alkohol.

## E. Oxo-sulfonsäuren.

### 1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

#### a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

##### 1. Vom Äthanal $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{OHC} \cdot \text{CH}_3$ ableitbare Sulfonsäuren.

Äthanol-(1)-disulfonsäure-(1.2) (?),  $\alpha$ -Oxy-äthan- $\alpha\beta$ -disulfonsäure (?)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{S}_2 = \text{HO} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (?). B. Isäthionsaures Kalium wird mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 100° erwärmt (Meves, A. 143, 196). — Die freie Säure ist dickflüssig und beständig. —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{S}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Engelhardt, Latschinow, Z. 1868, 271). Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol (M.). Schwärzt sich erst über 300° (M.). —  $\text{BaC}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{S}_2$  (bei 100°). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln (M.).

Dieselbe (?) Oxyäthandisulfonsäure entsteht in kleiner Menge neben anderen Säuren bei anhaltendem Kochen von 1.1.2-Tribrom-äthan mit Ammoniumsulfidlösung (Monari, B. 18, 1347). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{S}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismatische Tafeln (aus Wasser). Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei. —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{S}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. —  $\text{BaC}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Äthan-trisulfonsäure-(1.1.2), Äthan- $\alpha\alpha\beta$ -trisulfonsäure, Äthenyltrisulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_3 = (\text{HO}_3\text{S})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Entsteht neben anderen Säuren beim Kochen von 1.1.2-Trichlor-äthan oder von 1.1.2-Tribrom-äthan mit Ammoniumsulfidlösung (Monari, B. 18, 1346). — Erstarrt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Tafeln. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $(\text{NH}_4)_3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_3$ . Prismen (aus Wasser). —  $\text{Na}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Tafeln. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_3)_2$ . Krystallisiert aus Alkohol mit  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in kleinen Nadeln, aus Wasser mit  $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in Oktaedern.

Äthanal-(1)-disulfonsäure-(2.2),  $\beta$ -Oxo-äthan- $\alpha\alpha$ -disulfonsäure, Acetaldehyddisulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{S}_2 = \text{OHC} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$  s. Bd. I, S. 761.

2-Chlor-äthanal-(1)-disulfonsäure-(2.2),  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxo-äthan- $\alpha\alpha$ -disulfonsäure, Chloracetaldehyddisulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7\text{ClS}_2 = \text{OHC} \cdot \text{CCl}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . Als Derivat der Chloracetaldehydmonosulfonsäure und der Chloracetaldehyddisulfonsäure kann das Doppelsalz  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{21}\text{Cl}_3\text{S}_7\text{K}_7 = 2[(\text{K}_2\text{O}_5\text{S})(\text{HO})\text{CH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{SO}_3\text{K}] + (\text{K}_2\text{O}_5\text{S})(\text{HO})\text{CH} \cdot \text{CCl}(\text{SO}_3\text{K})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Bd. III, S. 603) aufgefaßt werden.

2-Brom-äthanal-(1)-disulfonsäure-(2.2),  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxo-äthan- $\alpha\alpha$ -disulfonsäure, Bromacetaldehyddisulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7\text{BrS}_2 = \text{OHC} \cdot \text{CBr}(\text{SO}_3\text{H})_2$  s. Bd. III, S. 603.

##### 2. Sulfonsäuren der Oxo-Verbindungen $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

###### 1. Sulfonsäuren des Propanals $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{OHC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Propanal-(1)-sulfonsäure-(3),  $\gamma$ -Oxo-propan- $\alpha$ -sulfonsäure, Propionaldehyd- $\beta$ -sulfonsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{S} = \text{OHC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ .

Verbindung von propionaldehyd- $\beta$ -sulfonsäurem Natrium mit Natriumdisulfid  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_5\text{S}_2\text{Na}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Acrolein und  $\text{NaHSO}_3$  (Müller, B. 6, 1445; Rosenthal, A. 283, 36). — Prismen. Wird von Silberoxyd zu Äthan- $\alpha$ -carbonsäure- $\beta$ -sulfonsäure oxydiert (R.).

Propanal-disulfonsäure-(2,2),  $\alpha$ -Oxo-propan- $\beta$ -disulfonsäure, Propionaldehyd- $\beta$ -disulfonsäure  $C_3H_5O_5S_2 = OHC \cdot C(CH_3)(SO_3H)_2$ , s. Bd. I, S. 763.

2. Sulfonsäuren des Propanons  $C_3H_7O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Propanonsulfonsäure,  $\beta$ -Oxo-propan- $\alpha$ -sulfonsäure, Acetonsulfonsäure  $C_3H_5O_4S = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . B. Aus Chloraceton und  $K_2SO_3$  (BENDER, Z. 1870, 162; vgl. KARWAXIN, Z. 1871, 267). — Sirup. Wird von verdünnten Mineralsäuren in der Wärme nicht angegriffen (B., Z. 1870, 162). Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht „dimolekulares Cyanaceton“  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$  (B., B. 4, 518; vgl. OBRÉGLIA, A. 266, 336). —  $KC_3H_5O_4S$ . Blättrige Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (B., Z. 1870, 162). —  $Ba(C_3H_5O_4S)_2 + H_2O$ . Blättchen (B., B. 4, 518). —  $Pb(C_3H_5O_4S)_2 + H_2O$ . Sehr leicht lösliche Blättchen. F:  $140^\circ$  (B., B. 4, 518). —  $Cu(C_3H_5O_4S)_2 + \frac{1}{3}H_2O$ . Bläulichgrüne Blättchen (B., B. 4, 518).

Über eine aus Citronensäure erhaltliche Säure  $C_3H_5O_4S$  vgl. Bd. III, S. 566, Z. 13 v. o.

Propanon-trisulfonsäure-(1,1,3),  $\beta$ -Oxo-propan- $\alpha$ - $\gamma$ -trisulfonsäure, Aceton- $\alpha$ - $\alpha'$ -trisulfonsäure  $C_3H_3O_{10}S_3 = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(SO_3H)_2$  s. S. 21.

3. Sulfonsäuren des Butanals  $C_4H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ .

Butanal-(1)-sulfonsäure-(3),  $\delta$ -Oxo-butan- $\beta$ -sulfonsäure, Butyraldehyd- $\beta$ -sulfonsäure  $C_4H_7O_4S = CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CHO$ . B. Beim Einleiten von Wasserdampf in eine wäbr. Lösung der Verbindung  $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_3H$  (s. u.) (HAUBNER, M. 12, 546). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (und  $H_2SO_4$ ) entsteht Butanol-(1)-sulfonsäure-(3).

Verbindung  $C_4H_9O_7S_2 = CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_3H$ . B. Man leitet  $SO_2$  bei  $0^\circ$  in eine Lösung von 1 Tl. Crotonaldehyd in (10 Tln.) Wasser (HAUBNER, M. 12, 543; vgl. LIEBEN, ZEISEL, M. 1, 821). — Geht bei Behandlung der wäbr. Lösung mit Wasserdampf in Butyraldehyd- $\beta$ -sulfonsäure über (H.). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Bariumsalzes entsteht  $\beta$ -Sulfo-buttersäure  $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (H.). —  $BaC_4H_7O_7S_2 + 3H_2O$ . Amorph (H.).

Butanoxim-(1)-sulfonsäure-(3),  $\delta$ -Oximino-butan- $\beta$ -sulfonsäure, Butyraldoxim- $\beta$ -sulfonsäure  $C_4H_9O_4NS = CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N \cdot OH$ . B. Aus Butyraldehyd- $\beta$ -sulfonsäure, schwefelsaurem Hydroxylamin und Atzbaryt (HAUBNER, M. 12, 550). —  $Ba(C_4H_9O_4NS)_2$  (bei  $150^\circ$ ). Amorph.

4. Sulfonsäure des 2-Methyl-butanals-(1)  $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ .

2-Methyl-butanal-(1)-sulfonsäure-(2),  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -methyl-butan- $\beta$ -sulfonsäure, Methyl-äthyl-acetaldehydsulfonsäure  $C_5H_{10}O_4S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CHO) \cdot SO_3H$ . B. Das Bariumsalz entsteht bei anhaltendem Kochen des Produktes der Einw. von  $SO_2$  auf Tiglin-aldehyd mit  $BaCO_3$  (HAYMAN, M. 9, 1057). — Die Oxydation mit Brom liefert  $\alpha$ -Methyl-buttersäure- $\alpha$ -sulfonsäure  $C_4H_7 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot SO_3H$ . —  $Ba(C_5H_{10}O_4S)_2 + H_2O$ .

5. Sulfonsäuren der Oxo-Verbindungen  $C_6H_{12}O$ .

1. Sulfonsäure des 2-Methyl-pentanal-(1)  $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ .

2-Methyl-pentanal-(1)-sulfonsäure-(2),  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -methyl-pentan- $\beta$ -sulfonsäure, Methyl-propyl-acetaldehydsulfonsäure  $C_6H_{12}O_4S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CHO) \cdot SO_3H$ . B. Bei mehrtägigem Stehen einer bei  $0^\circ$  mit  $SO_2$  gesättigten Lösung von 1 Tl.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein in 4 Tln. Wasser (LUDWIG, M. 9, 664). Beim Destillieren der wäbr. Lösung der Verbindung  $C_6H_{12}O_7S_2$  (s. u.) (L.). — Gibt bei der Oxydation mit Brom Methylpropyl-essigsäure- $\alpha$ -sulfonsäure. Liefert mit Natriumamalgam  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methyl-pentan- $\beta$ -sulfonsäure. —  $Ba(C_6H_{12}O_7S)_2$ . Gummiartig.

Verbindung  $C_6H_{12}O_7S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(SO_3H) \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_3H$ . B. Bei vierstündigem Erhitzen von 10 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein mit 30 ccm bei  $0^\circ$  gesättigter, wäbr. schwefliger Säure im geschlossenen Rohr auf  $80^\circ$  (LUDWIG, M. 9, 661). — Wird von Brom zu  $\alpha$ -Methyl-n-valeriansäure- $\alpha$ -sulfonsäure oxydiert. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methyl-pentan- $\beta$ -sulfonsäure. Liefert beim Destillieren mit Wasser Methylpropylacetaldehydsulfonsäure (s. o.). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in  $BaSO_3$  und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein. — Bariumsalz. Nicht rein erhalten. Leicht löslich in Wasser.

2. Sulfonsäure des 2-Methyl-pentanons-(4)  $C_6H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

2-Methyl-pentanon-(4)-sulfonsäure-(2),  $\delta$ -Oxo- $\beta$ -methyl-pentan- $\beta$ -sulfonsäure, Methylisobutylketonsulfonsäure  $C_6H_{12}O_4S = (CH_3)_2C(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Das

Natriumsalz entsteht bei längerem Schütteln von Mesityloxyd mit Natriumdisulfitlösung (PINNER, B. 15, 592; HARRIES, B. 32, 1327). — Das Natriumsalz zerfällt bei der trocknen Destillation ziemlich glatt in Mesityloxyd,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (H.). Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser (P.). Liefert beim Stehen mit Natronlauge Mesityloxyd und viel Aceton (H.). —  $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Schmilzt bei  $95^\circ$  unter beginnender Zersetzung (P.). Wird im Vakuum krystallwasserfrei und schmilzt dann bei  $158-160^\circ$  (H.). Sehr leicht löslich in Wasser (P.). 1 g löst sich in 2 ccm siedendem Alkohol (H.). — Silbersalz. Zersetzlich. In Wasser sehr leicht löslich (KERP, MÜLLER, A. 299, 217). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blätter (aus Alkohol) (K., M.).

**Verbindung**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Natriumsalz entsteht in sehr geringer Menge neben dem Natriumsalz der 2-Methyl-pentanon-(4)-sulfonsäure-(2) (s. o.) beim Schütteln von Mesityloxyd mit Natriumdisulfitlösung (HARRIES, B. 32, 1328). —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7\text{S}_2$ . Schmilzt bei  $158-160^\circ$  unter lebhafter Zersetzung.

**2-Methyl-pentanoxim-(4)-sulfonsäure-(2), Methylisobutylketoximsulfonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NS} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3):\text{N} \cdot \text{OH}$ . B. Aus dem Bariumsalz der 2-Methyl-pentanon-(4)-sulfonsäure-(2) mit salzsaurem Hydroxylamin in wäbr. Lösung (KERP, MÜLLER, A. 299, 218). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei  $185-190^\circ$  unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther. —  $\text{NaC}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NS}$ . Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $218^\circ$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NS})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $200^\circ$ .

## 6. Sulfonsäure des 2,6-Dimethyl-heptanons-(4) $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} = \text{CO}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

**2,6-Dimethyl-heptanon-(4)-disulfonsäure-(2,6),  $\delta$ -Oxo- $\beta,\zeta$ -dimethyl-heptan- $\beta,\zeta$ -disulfonsäure, Diisobutylketon- $\beta,\beta'$ -disulfonsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_3\text{H})(\text{CH}_3)_2)_2$ . B. Bei 8–10-stündigem Schütteln von Phoron mit ca. 6%iger wäbr. schwefliger Säure (KNOEVENAGEL, MORISSE, B. 37, 4047). Das Natriumsalz entsteht bei längerem Stehen von Phoron mit Natriumdisulfitlösung (PINNER, B. 15, 593). —  $\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (P.). —  $\text{BaC}_9\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser (K., M.).

## 7. Sulfonsäuren des 2,6-Dimethyl-octanals-(8) $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO})$ .

**Dihydrocitronellalsulfonsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S} = \text{C}_7\text{H}_{12}(\text{CH}_3)_2(\text{CHO}) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Natriumsalz entsteht, wenn man die Verbindung  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}_2$  (s. u.) mit verdünnter Natronlauge erwärmt und  $\text{CO}_2$  einleitet, die Lösung eindampft und den Verdampfungsrückstand mit Alkohol extrahiert (TIEMANN, B. 31, 3309). — Aus dieser Verbindung wird durch Natronlauge, selbst bei Siedetemperatur, nicht Citronellal regeneriert. —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{S}$ .

**Verbindung**  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{S}_2 = \text{C}_7\text{H}_{12}(\text{CH}_3)_2(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man die Verbindung von Citronellal mit Natriumdisulfit (Bd. I, S. 747, Z. 1 v. o.) oder freies Citronellal mit einer ausreichenden Menge Natriumdisulfitlösung, die etwas Natriumsulfit enthält, erwärmt (TIEMANN, B. 31, 3308; vgl. KERP, WÖHLER, C. 1909 II, 708). —  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}_2$ . Zerfließliches, krystallinisches Salz.

**Stabile Tetrahydrocitraldisulfonsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}_2 = \text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CH}_3)_2(\text{CHO})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . Zur Konstitution vgl. TIEMANN, B. 31, 3314. — B. Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man die normale Natriumdisulfitverbindung des Citrals (Bd. I, S. 756) mehrere Stunden mit überschüssiger Natriumdisulfitlösung, welche andauernd eine saure Reaktion behalten muß, stehen läßt oder wenn man die genannte Natriumdisulfitverbindung in Wasser verteilt und entweder bis zur erfolgten Lösung mit Dampf destilliert oder in Gegenwart von Chloroform am Rückflußkühler kocht (TIEMANN, B. 31, 3313). Aus dem labilen tetrahydrocitraldisulfonsauren Natrium (S. 21) durch längere Einw. von Säuren (T., B. 31, 3321). — Das Dinatriumsalz ist durch Alkalihydroxyd weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei  $100^\circ$  zu zerlegen. Reagiert mit Phenylhydrazin. —  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}_2$ . Zerfließlich.

**Labile Tetrahydrocitraldisulfonsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}_2 = \text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CH}_3)_2(\text{CHO})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man eine durch wenig Phenolphthalein rotgefärbte Lösung von 350 g Natriumsulfit  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 1 Liter Wasser mit 100 g Citral (Bd. I, S. 753) schüttelt, indem man allmählich titrierte 20%ige Schwefelsäure in dem Maße zusetzt, daß die Lösung immer hellrot bleibt (TIEMANN, B. 31, 3315; vgl. STIEHL, J. pr. [2] 58, 78; 59, 498). — Alkalien regenerieren aus dem Dinatriumsalz fast quantitativ das Citral (T.). Liefert bei der Einw. von Säuren in der Kälte zunächst ein Produkt, aus dem durch Alkali Citral-

hydrat (Bd. I, S. 844) und Isocitralhydrat (Bd. I, S. 844) abgeschieden werden (COULIN, D. R. P. 198483, 198714, 199550; C. 1908 II, 119, 120, 274). Gibt bei längerer Einw. von Säuren stabile Tetrahydrocitralsulfonsäure (T.). Gibt ein Semicarbazon (T.). —  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}_2$ . Krystalle (aus Methylalkohol) (T.).

Semicarbazon des labilen tetrahydrocitralsulfonsäuren Natriums  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}_2\text{Na}_2 = \text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}:\text{N}:\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{Na})_2$ . B. Aus labilem tetrahydrocitralsulfonsäurem Natrium mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat (TIEMANN, B. 31, 3318). — Weißes Pulver. Spaltet beim Eindampfen, wenn die Lösung alkalisch ist, leicht Natriumsulfit ab.

## b) Sulfonsäure einer Monooxo-Verbindung $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ .

Dihydrocitralsulfonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S} = \text{C}_7\text{H}_{10}(\text{CH}_3)_2(\text{CHO})\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Natriumsalz entsteht, wenn man labiles tetrahydrocitralsulfonsäures Natrium mit Citral (Bd. I, S. 753) schüttelt (TIEMANN, B. 31, 3322). — Das Natriumsalz wird bei Zusatz von Natronlauge sofort unter Abspaltung von Citral zersetzt. —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{S}$ . Leicht löslich in Methylalkohol.

## 2. Sulfonsäure einer Dioxo-Verbindung.

Als funktionelles Derivat der Propanonalsulfonsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} = \text{HO}_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$  läßt sich auffassen die

Propanon-trisulfonsäure-(1.1.3),  $\beta$ -Oxo-propan- $\alpha,\alpha,\gamma$ -trisulfonsäure, Aceton- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -trisulfonsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{S}_3 = \text{HO}_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Bei Einw. von rauchender Schwefelsäure (50% Anhydridgehalt) auf Aceton (DELEPINE, C. r. 133, 877; Bl. [3] 27, 12). — Spaltet sich durch Kochen mit Barytwasser in Sulfoessigsäure und Methionsäure. — Kupfersalz. Bläulich-weiß. Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_{10}\text{S}_3)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht löslich in Wasser, fällbar durch Alkohol. Verliert bei  $105^\circ$   $6\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_{10}\text{S}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelbliche Schuppen, leicht löslich in Wasser.

## F. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

### 1. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

#### Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .

1. Äthansäure-sulfonsäure, Methan-carbonsäure-sulfonsäure, Essigsäure-sulfonsäure, Sulfoessigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{S} = \text{HO}_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Eisessig und  $\text{SO}_3$  in der Hitze (MEISENS, A. 52, 276). Durch Erhitzen von Eisessig mit Chlorsulfonsäure auf  $140^\circ$  (BAUMSTARK, A. 140, 81; vgl. STILLICH, J. pr. [2] 73, 539). Durch Vermischen von 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure (FRANCHIMONT, C. r. 92, 1055; J. 1861, 859; R. 7, 26; vgl. ST., B. 38, 1245; J. pr. [2] 73, 540), wobei als Zwischenprodukt Acetylchwefelsäure auftritt (ST., B. 38, 1244). Aus Acetylchlorid und Silbersulfat bei  $120^\circ$  (KÄMMERER, CARIUS, A. 131, 165). Bei der Oxydation von Thio-glykolsäure  $\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  mit verdünnter Salpetersäure (CARIUS, A. 124, 52). Bei der Oxydation von Isäthionsäure  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$  mit Chromsäure (CARL, B. 14, 64). Beim Kochen von Sulfobernsteinsäure mit konz. Kalilauge (MESSEL, A. 157, 29). Beim Kochen von chloressigsäurem Natrium mit Natriumsulfit (STILLICH, J. pr. [2] 73, 541; D. R. P. 185183; C. 1907 II, 654). Aus dem Ureid der Sulfoessigsäure (S. 22) beim Kochen mit Barytwasser (ANDREASCH, M. 4, 131). Aus Chloressigsäuresulfonsäure mit Natriumamalgam (AN., M. 7, 162). — Darst. Man versetzt 50 g Chloressigsäure mit 300 ccm Wasser, 76 g Krystall-soda und 130 g krystallisiertem Natriumsulfit, kocht, bis sich in einer Probe keine schweflige Säure mehr nachweisen läßt, und fällt mit einer heißen Lösung von 130 g Bariumchlorid in ca. 200 ccm Wasser zunächst Spuren von Bariumsulfat, dann aus dem Filtrat Barium-sulfoacetat aus (ST., J. pr. [2] 73, 541).

Sehr hygroskopische Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser) (vgl. F.). F: 84–86° (St., B. 38, 1244; J. pr. [2] 73, 542), ca. 75° (F., R. 7, 28). Ziemlich leicht löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in absolutem Äther, Nitrobenzol und Chloroform (St.). — Zersetzt sich bei ca. 245° (St., B. 38, 1243; vgl. F., R. 7, 28). Sulfoessigsäure ist beständig beim Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien (St., J. pr. [2] 73, 543). Entwickelt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure von ca. 190° an CO<sub>2</sub>, von ca. 210° an auch SO<sub>2</sub> (St., J. pr. [2] 73, 543). Liefert bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure Methionsäure CH<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> (A. W. HOFMANN, A. 100, 144). Beim Erhitzen des Bariumsalses der Sulfoessigsäure mit (1 Mol.-Gew.) Brom und etwas Wasser auf 120° entsteht Dibrommethansulfonsäure (Bd. II, S. 26) (ANDREASCH, M. 7, 168). Bei der Einw. von PCl<sub>5</sub> auf das Dinatriumsalz entsteht das Dichlorid der Chloressigsulfonsäure (Bd. III, S. 603) (SIEMENS, B. 6, 659).

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Monokline (ZIEBIGEL, Z. Kr. 36, 144; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 125) Krystalle. Nicht hygroskopisch. Schmilzt unscharf zwischen 153° und 173°. Reagiert sauer auf Lackmus (St., J. pr. [2] 73, 543). — KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Sechseckige Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (ANDREASCH, B. 13, 1425). — K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S. Tafelchen (ANDREASCH, M. 4, 133). — K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S + H<sub>2</sub>O. Krystalle (MELSENS, A. 52, 279). — 2AgC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S + H<sub>2</sub>O (F., R. 7, 32). — Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S + H<sub>2</sub>O. Tafeln oder Prismen (F., R. 7, 32). — CaC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S + H<sub>2</sub>O. Krystallisiert schwer (F., R. 7, 29). — CaC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S + 1½ H<sub>2</sub>O. Prismatische Stäbchen (St., J. pr. [2] 73, 544). — SrC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S + H<sub>2</sub>O. An beiden Seiten zugespitzte Nadeln (St., J. pr. [2] 73, 543). — BaC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S + H<sub>2</sub>O. Monoklin-prismatische (HAUSHOFER, J. 1881, 859; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 126) Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,2668 Tle. Salz (CARL, B. 14, 64). — PbC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S + H<sub>2</sub>O. Krystallwarzen (M., A. 52, 281).

Sulfoessigsäureureid C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S = HO<sub>2</sub>S·CH<sub>2</sub>·CO·NH·CO·NH<sub>2</sub>. B. Man erhält das Kaliumsalz durch Übergießen von je 5 g Pseudothiohydantoin (Syst. No. 4298) mit 50 ccm Salzsäure (D: 1,08) und allmähliches Eintragen von 4,2 g Kaliumchlorat (ANDREASCH, B. 13, 1423); außerdem entsteht Chlorsulfoessigsäure HO<sub>2</sub>S·CHCl·CO<sub>2</sub>H (Syst. No. 279) (A., M. 7, 166). — Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Sulfoessigsäure über (A., B. 13, 1425). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Harnstoff und Sulfoessigsäure (A., M. 4, 131). — KC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S. Monoklin-prismatische (RUMPF; vgl. A., B. 13, 1425; Groth, Ch. Kr. 3, 553) Tafeln (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 4,3 Tln. Wasser bei 100° und in 58,6 Tln. bei 22°. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen (A., B. 13, 1425).

Sulfoessigsäurediäthylester C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>S·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus dem wasserfreien Silbersalz der Sulfoessigsäure mit Äthyljodid (FRANCHIMONT, R. 7, 31; MANNZELTUS, B. 21, 1550). — Flüssig. Destilliert nicht unzersetzt (M.).

Chloressigsäure-sulfonsäure C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ClS = HO<sub>2</sub>S·CHCl·CO<sub>2</sub>H s. Bd. III, S. 598.

## 2. Sulfonsäuren der Propansäure C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.

Propansäure-(1)-sulfonsäure-(2), Äthan-α-carbonsäure-α-sulfonsäure, Propionsäure-α-sulfonsäure, α-Sulfo-propionsäure C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>S = HO<sub>2</sub>S·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. B. Aus Propionsäure und Chlorsulfonsäure (KURBATOW, A. 173, 6). Beim Erwärmen von 2 Tln. Propionsäureanhydrid und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (FRANCHIMONT, R. 7, 27). Aus Propionsäureamid oder Propionsäurenitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 151; vgl. KURBATOW, A. 173, 5). Aus α-Chlor-propionsäure durch Kochen mit Ammoniumsulfidlösung (K., A. 173, 7). Aus Dithiodilactylsäure HO<sub>2</sub>C·CH(CH<sub>3</sub>)·S<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H (Bd. III, S. 292) mit verdünnter Salpetersäure (SCHACHT, A. 129, 3). Bei der Oxydation von Trithiodilactylsäure (Bd. III, S. 293), gelöst in Wasser, mit Brom (LOVÉN, J. pr. [2] 47, 179). — Sirup. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (K.). — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S + H<sub>2</sub>O. Spießige Prismen (aus verdünntem Alkohol) (ROSENTHAL, A. 233, 27). — K<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S + H<sub>2</sub>O. Körner (R.). — Ag<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S. Nadeln (R.). — CaC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S + 2 H<sub>2</sub>O. Flocken (aus Wasser + Alkohol) (K.). — BaC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S + 1½ H<sub>2</sub>O. Schuppen. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 7,185 Tle., bei 18° 7,45 Tle. wasserfreies Salz (K.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 6,87 (6,697) Tle. wasserfreies Salz (L.). In Alkohol schwer löslich (K.). — CdC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S + 2 H<sub>2</sub>O. Körner (R.).

Propansäure-(1)-sulfonsäure-(3), Äthan-α-carbonsäure-β-sulfonsäure, Propionsäure-β-sulfonsäure, β-Sulfo-propionsäure C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>S = HO<sub>2</sub>S·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Beim Eintragen von (1 Mol.-Gew.) KClO<sub>4</sub> in eine 50–60° warme Lösung von S-Guanylthiohydracrylsäure HN:C(NH<sub>2</sub>)·S·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H (Bd. III, S. 299) in starke Salzsäure (ANDREASCH, M. 6, 837). Man neutralisiert 30 g β-Jod-propionsäure mit Ammoniumcarbonat, fügt 25 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> hinzu und erwärmt (ROSENTHAL, A. 233, 16). Aus acrylsäurem Ammonium und (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>3</sub> (R., A. 233, 34). Bei der Oxydation von β-Sulfo-propionaldehyd-Natriumdi-

sulfit  $\text{NaO}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$  (S. 18) durch ammoniakalische Silberlösung (R., A. 233, 37). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 68–69° (R.). Äußerst löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, kaum löslich in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform (R.). — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit  $\text{PCl}_5$  entsteht  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -sulfopropionsäuredichlorid  $\text{ClO}_2\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COCl}$  (R.).

$\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_5\text{S}$ . Prismen. Sehr leicht löslich (R.). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Strahlig-krystallinisch (R.). —  $\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Undeutlich krystallinisch (R.). —  $\text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_5\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Äußerst löslich in Wasser (R.). —  $\text{K}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (R.). —  $\text{CuC}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S}$ . Grüne Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, unlöslich in Wasser (R.). —  $\text{AgC}_3\text{H}_5\text{O}_5\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in Wasser (R.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser (R.). —  $\text{MgC}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (R.). —  $\text{CaC}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (R.). —  $\text{CaC}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (R.). —  $\text{SrC}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (R.). —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_5\text{S})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (A., M. 7, 169). —  $\text{BaC}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische (LÜDECKE, A. 233, 18) Blättchen (R.). 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 17° in 154,3 Tln. Wasser und in 12 Tln. siedendem Wasser (R.); 1 Tl. desselben löst sich bei 16° in 140,88 Tln. und bei 100° in 11,979 Tln. Wasser (A.). Unlöslich in Alkohol (R.). —  $\text{ZnC}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. Äußerst löslich in Wasser (R.). —  $\text{CdC}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (R.). —  $\text{PbC}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S}$ . Körner. Kaum löslich in kaltem Wasser (R.). —  $\text{MnC}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$  (R.).

$\beta$ -Sulfo-propionsäure-diäthylester  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Silbersalz und Äthyljodid (ROSENTHAL, A. 233, 31). — Flüssig. Nicht destillierbar.

$\alpha$ - oder  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -sulfo-propionsäure-diäthylester  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_5\text{ClS} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_3\text{S} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem rohen Dichlorid der Säure (s. u.) und Alkohol (ROSENTHAL, A. 233, 30). — Flüssig. Destilliert nicht unzersetzt.

$\alpha$ - oder  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -sulfo-propionsäure-dichlorid  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{ClS} = \text{ClO}_2\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COCl}$  oder  $\text{ClO}_2\text{S} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ . B. Aus  $\beta$ -Sulfo-propionsäure und  $\text{PCl}_5$  (ROSENTHAL, A. 233, 28). — Nicht rein erhalten. Fest. — Gibt bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure  $\beta$ -Mercapto-propionsäure  $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Wird nur langsam durch Wasser zersetzt.

### 3. Sulfonsäuren der Carbonsäuren $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ .

#### 1. Sulfonsäuren der Butansäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Butansäure-(1)-sulfonsäure-(2), Propan- $\alpha$ -carbonsäure- $\alpha$ -sulfonsäure, Buttersäure- $\alpha$ -sulfonsäure,  $\alpha$ -Sulfo-buttersäure  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Buttersäure und Chlorsulfonsäure (HEMILIAN, A. 176, 2). Beim Erwärmen von Buttersäureanhydrid mit konz. Schwefelsäure (FRANCHIMONT, R. 7, 27). Aus Butyramid mit rauchender Schwefelsäure (HE., A. 176, 8; vgl. BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 152). Aus  $\alpha$ -Brombuttersäure mit Ammoniumsulfid (HE., A. 176, 9). — Die freie Säure ist ein hygroskopischer Sirup (HE.). Beim Behandeln des Bariumsalzes mit  $\text{PCl}_5$  entsteht das Chlorid der  $\alpha$ -Chlorbuttersäure (HE.). —  $\text{CuC}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blaugrüner Firnis oder grüne Warzen. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (HE.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$ . Prismen. Unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösungen zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur (HE.). —  $\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus 50%igem Alkohol + Äther) (charakteristisch). Unlöslich in absolutem Alkohol (HE.). —  $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 7,11 Tle. wasserfreies Salz. Unlöslich in absolutem Alkohol (HE.). —  $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Vierseitige Prismen (HE.). —  $\text{PbC}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Amorph (HE.).

Butansäure-(1)-sulfonsäure-(3), Propan- $\alpha$ -carbonsäure- $\beta$ -sulfonsäure, Buttersäure- $\beta$ -sulfonsäure,  $\beta$ -Sulfo-buttersäure  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-buttersäureäthylester und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  (HEMILIAN, A. 176, 10). Bei mehrtägigem Einleiten von Chlor in eine 40–50° warme wäßr. Lösung des Bariumsalzes der Verbindung  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (S. 19) (HAUBNER, M. 12, 546). Beim Erhitzen von Crotonsäure mit  $\text{KHSO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$  auf 130° (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 18, 483; vgl. MICHAEL, J. pr. [2] 60, 430). — Durchsichtige zerfließliche Gallerte (HE.). Das Bariumsalz gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Essigsäure (HAU.). —  $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Firnis (HE.). —  $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch (B., W.). —  $\text{PbC}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$  (B., W.).

#### 2. Sulfonsäure der Methylpropansäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

2-Methyl-propansäure-(1)-sulfonsäure-(2), Propan- $\beta$ -carbonsäure- $\beta$ -sulfonsäure, Isobuttersäure- $\alpha$ -sulfonsäure,  $\alpha$ -Sulfo-isobuttersäure  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Isobuttersäure und Chlorsulfonsäure bei 100° (ANDREASCH, M. 8, 413). Aus Isobuttersäurechlorid oder Isobuttersäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (VAN CHARANTE,



**R. 24, 71).** Aus Dimethylpseudothiohydantoin  $\text{HN}:\text{C}:\text{S}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (Syst. No. 4298) mit Bariumchlorat und Salzsäure (A., *M.* 8, 411). — Sehr hygroskopische Krystalle mit 2 Mol. Wasser, von denen eines im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  entweicht (VAN CH.). Schmilzt dann bei 67,5–68,5° (VAN CH.). Leicht löslich in Alkohol (VAN CH.). —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird bei 100° wasserfrei (A.; VAN CH.). —  $\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{S}$ . Lichtbeständig (VAN CH.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$ . Tafeln und Nadeln (VAN CH.). —  $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (aus Wasser). Verliert das Wasser unterhalb 100°. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 16° in 30,8 Tln., bei 100° in 6,4 Tln. Wasser (VAN CH.). —  $\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Verliert unterhalb 200°  $3\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , den Rest erst bei 250°. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 16° in 22,3 Tln. Wasser. Unlöslich in Alkohol (A.).

**$\alpha$ -Sulfo-isobuttersäure-methylester, Isobuttersäuremethylester- $\alpha$ -sulfonsäure**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S} = \text{HO}_3\text{S}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus dem Natriumsalz der  $\alpha$ -Sulfo-isobuttersäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (VAN CHARANTE, *R.* 24, 84). Aus dem  $\alpha$ -Sulfo-isobuttersäuredimethylester durch Verseifen mit Methylalkohol bei 100° (VAN CH., *R.* 24, 82). Aus Isobuttersäuremethylester- $\alpha$ -sulfochlorid und Natriummethylat in Alkohol (VAN CH., *R.* 24, 95). — Sirup, der, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, krystallisiert. —  $\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{S}$  (VAN CH.). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{S})_2$ . Nadeln (aus Methylalkohol + Äther) (VAN CH.).

**Isobuttersäure- $\alpha$ -sulfonsäuremethylester**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{O}_3\text{S}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus dem sauren Silbersalz der  $\alpha$ -Sulfo-isobuttersäure und Methyljodid in Benzol bei 100° (VAN CHARANTE, *R.* 24, 85). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 90°.

**$\alpha$ -Sulfo-isobuttersäure-dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{O}_3\text{S}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz der  $\alpha$ -Sulfo-isobuttersäure und Methyljodid bei 100° im geschlossenen Rohr (VAN CHARANTE, *R.* 24, 79). — Sirupöse Flüssigkeit. *F.*: 4°. *Kp.*: 82–78°. *D*<sub>20</sub><sup>o</sup>: 1,2584. *n*<sub>D</sub><sup>o</sup>: 1,44481. — Wird durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° in der Sulfogruppe verseift. Liefert mit  $\text{NH}_3$  in amylnkoholischer Lösung isobuttersäuremethylester- $\alpha$ -sulfonsäures Ammonium.

**Anhydrid der Isobutyrylchlorid- $\alpha$ -sulfonsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_7\text{Cl}_2\text{S}_2 = \text{ClOC}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}:\text{O}_2\text{S}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COCl}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -sulfo-isobuttersäurem Natrium und Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Petroläther bei 14-stündigem Schütteln (VAN CHARANTE, *R.* 24, 90). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 61°. Zersetzt sich bei 120°.

**Isobuttersäure- $\alpha$ -sulfochlorid**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{ClS} = \text{ClO}_2\text{S}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Sulfo-isobuttersäuredichlorid in nicht zu feuchter Luft (VAN CHARANTE, *R.* 24, 96). — Krystallinische Masse. *F.*: 134° (Zers.).

**Isobuttersäuremethylester- $\alpha$ -sulfochlorid**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{ClS} = \text{ClO}_2\text{S}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Sulfo-isobuttersäuredichlorid und Methylalkohol bei 100° (VAN CHARANTE, *R.* 24, 93). — Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Erstarrt im Kältegemisch. *F.*: 21,5°. *Kp.*<sub>15</sub><sup>o</sup>: 60°. *D*<sub>20</sub><sup>o</sup>: 1,3437. *n*<sub>D</sub><sup>o</sup>: 1,46658. — Gibt mit  $\text{NaO}\cdot\text{CH}_3$  in Alkohol Isobuttersäuremethylester- $\alpha$ -sulfonsäure.

**Isobuttersäuredichlorid- $\alpha$ -sulfochlorid,  $\alpha$ -Sulfo-isobuttersäure-dichlorid**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S} = \text{ClO}_2\text{S}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COCl}$ . *B.* Aus dem Natriumsalz der  $\alpha$ -Sulfo-isobuttersäure und Phosphorpentachlorid unter Kühlung (VAN CHARANTE, *R.* 24, 87). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. *F.*: –10°. *Kp.*: ca. 55°. *D*<sub>4</sub><sup>o</sup>: 1,4696. *n*<sub>D</sub><sup>o</sup>: 1,48770. — Gibt mit Methylalkohol bei 100° Isobuttersäuremethylester- $\alpha$ -sulfochlorid.

#### 4. Sulfonsäuren der Carbonsäuren $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

1. **Sulfonsäure der 2-Methyl-butansäure-(1)**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

**2-Methyl-butansäure-(1)-sulfonsäure-(2), Butan- $\beta$ -carbonsäure- $\beta$ -sulfonsäure, Methyläthyllessigsäure- $\alpha$ -sulfonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S} = \text{HO}_3\text{S}:\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Man leitet in ein Gemisch von (5 g) Tiglinaledehyd und (50 ccm) Wasser bei 0°  $\text{SO}_2$  bis zur Sättigung ein, neutralisiert, nachdem völlige Lösung eingetreten ist, mit Bariumcarbonat und fügt Brom im Überschuß zu (HAYMAN, *M.* 9, 1064). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$ . Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. **Sulfonsäure der 2-Methyl-butansäure-(4)**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

**2-Methyl-butansäure-(4)-sulfonsäure-(x),  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha$ -carbonsäure-x-sulfonsäure, Isovaleriansäure-sulfonsäure, Sulfoisovaleriansäure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S} = \text{HO}_3\text{S}:\text{C}_4\text{H}_8\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Isovaleriansäure und Chlorsulfonsäure bei 100–150° (DE VARDA, *G.* 18, 91). — Zerfließliche krystallinische Masse. —  $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich nicht bei 350°. —  $\text{PbC}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen 0,54 Tle. wasserfreien Salzes. Unlöslich in Alkohol.



$(\text{NH}_4)_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_7\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallmasse (F.). —  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_7\text{S}$ . Krystalle (F.; M.). —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (F.; M.). —  $\text{K}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  (F.; CR.; M.). —  $\text{K}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_7\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$  (M.). —  $\text{Ag}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7\text{S}$  (CR.; M.). —  $\text{Ca}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7\text{S})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (CR.). —  $\text{Ba}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7\text{S})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (A.; vgl. F.).  $\text{Pb}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (CR.; M.). —  $\text{Pb}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7\text{S})_2 + \text{PbO}$  (F.). —  $\text{Pb}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7\text{S})_2 + 2\text{PbO}$ . Krystallinisch (CR.).

## 2. Sulfonsäure der 2-Methyl-butandisäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**2-Methyl-butandisäure-sulfonsäure-(3), Propan- $\alpha\beta$ -dicarbonsäure- $\alpha$ -sulfonsäure, Brenzweinsäure- $\alpha$ -sulfonsäure,  $\alpha$ -Sulfo-brenzweinsäure**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_7\text{S} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Ita-, Citra- und Mesaconsäure geben bei mehrstündigem Kochen mit neutraler Kaliumsulfatlösung anscheinend eine und dieselbe Sulfobrenzweinsäure (WIELAND, A. 157, 34). Sie entsteht aus Citraconsäure auch beim Kochen mit Ammoniumdisulfatlösung (ANDREASCH, M. 18, 67). Bei der Oxydation von Pseudothiohydantoinpropionsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}$  mittels chloresäuren Bariums in salzsaurer Lösung (A.,

CO — NH  
M. 18, 66). — Die freie Säure krystallisiert schwer und löst sich sehr leicht in Wasser (W.). Gibt beim Schmelzen mit überschüssigem Ätzkali eine Säure  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7\text{S}$  (W.). —  $\text{Ca}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7\text{S})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. Hält bei 160° 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zurück, das bei 180° entweicht (W.). —  $\text{Ba}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7\text{S})_2 + 4$  oder 6  $\text{H}_2\text{O}$ . Amorpher weißer Niederschlag (aus Wasser + Alkohol) (A.).

## 3. Sulfonsäure der 2-Methyl-3-methylsäure-pentansäure-(5) $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

**2-Methyl-3-methylsäure-pentansäure-(5)-sulfonsäure-(2),  $\gamma$ -Methyl-butan- $\alpha\beta$ -dicarbonsäure- $\gamma$ -sulfonsäure, [Sulfoisopropyl]-bernsteinsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_7\text{S} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus Sulfocamphylsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$  (Syst. No. 1584) durch Salpetersäure (spez. Gew.: 1,25) (KACHLER, A. 169, 181). — Krystalle mit 3  $\text{H}_2\text{O}$  (KÖNIGS, HÖRLIN, B. 26, 2046). Schmilzt gegen 167° unter Zersetzung (Kö., H.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Chloroform und Benzol (Kö., H.). — Verliert bei 100° 2  $\text{H}_2\text{O}$  (Kö., H.). Zerfällt im Vakuum bei 160—170° in Terebinsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Kö., H.). —  $\text{Ba}_3(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_7\text{S})_2$  (bei 130°). Gummartig (KA.).

## b) Sulfonsäure einer Dicarbonsäure $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$ .

### Sulfonsäure der Butendisäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**Butendisäuresulfonsäure, Äthylen- $\alpha\beta$ -dicarbonsäure- $\alpha$ -sulfonsäure, Fumarsäuresulfonsäure**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{S} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Oxydation von Furan-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2634) mit Brom (HILL, PALMER, Am. 10, 421). Durch Oxydation von 5-Brom-furan-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(3) mit Brom (H., P., Am. 10, 414) oder mit Salpetersäure (H., P., Am. 10, 417). Aus 2,5-Dibrom-furan-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2629) mit Brom (H., P., Am. 10, 414). — Amorph. Äußerst löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_7\text{S}$ . Niederschlag. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_7\text{S})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Hält bei 130° 3  $\text{H}_2\text{O}$  und bei 200° 1  $\text{H}_2\text{O}$  zurück.

## VII. Seleninsäuren und Selenonsäuren.

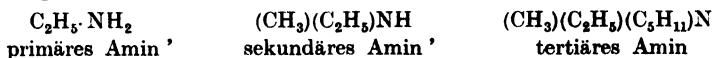
**Methanseleninsäure, „Methylseleninsäure“**  $\text{CH}_4\text{O}_2\text{Se} = \text{CH}_3 \cdot \text{SeO}_2\text{H}$ . *B.* Bei der Oxydation von Dimethyldiselenid  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$  mit konz. Salpetersäure (WÖHLER, DEAN, A. 97, 6). — Zerfließliche Krystalle. *F*: 122°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Salzsäure eine krystallisierte Verbindung  $\text{CH}_5\text{O}_2\text{ClSe} = \text{CH}_4\text{O}_2\text{Se} + \text{HCl}$ . —  $\text{AgCH}_3\text{O}_2\text{Se}$ . Prismen.

**Äthanseleninsäure, „Äthylseleninsäure“**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{Se} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SeO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Diäthyldiselenid und Salpetersäure (RATHKE, A. 152, 216). — Gibt mit Salzsäure Krystalle der Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{ClSe} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{Se} + \text{HCl}$ .

**Äthan-diselenonsäure-(1.2), Äthan- $\alpha,\beta$ -diselenonsäure**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6\text{Se}_2 = \text{HO}_3\text{Se} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SeO}_3\text{H}$ . *B.* Bei anhaltendem Kochen von Äthylen-bis-selencyanid  $\text{NC} \cdot \text{Se} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Se} \cdot \text{CN}$  mit starker Salpetersäure (PROSKAUER, B. 7, 1280). — Sehr zerfließlich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig; scheidet leicht Selen ab. — Silber-salz. Unlöslich in Wasser. —  $\text{BaC}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{Se}_2$ . Löslich in heißem Wasser. — Bleisalz. Unlöslich in Wasser.

## VIII. Amine.

**Nomenklatur.** Als einwertige Amine (Monoamine) oder Amine schlechthin bezeichnet man die Verbindungen, welche sich vom Ammoniak durch Austausch seiner Wasserstoffatome gegen einwertige Kohlenwasserstoffreste ableiten. Je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome des Ammoniak-Moleküls ausgetauscht sind, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Amine. In der älteren Literatur wurden für diese drei Klassen auch die Bezeichnungen „Amidbasen“, „Imidbasen“ und „Nitrilbasen“ benutzt. Beispiele:

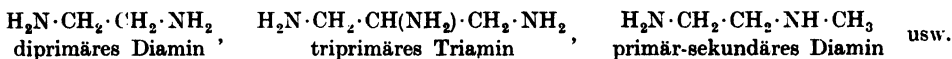


Die Verbindungen, die sich vom Ammoniumhydroxyd  $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$  durch Vertretung der vier an N gebundenen Wasserstoffatome ableiten, z. B.:

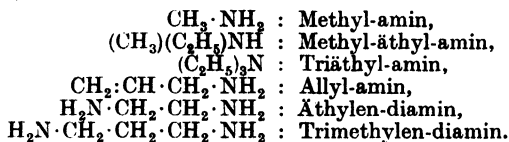


nennt man quaternäre — oder besser quartäre (vgl. KEHRMANN, B. 34, 4170 Ann. 3) — Ammoniumbasen.

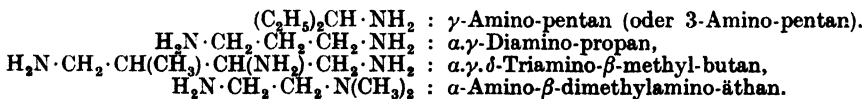
Mehrwertige Amine sind Verbindungen, in deren Molekülen mehrere Ammoniakreste, verkettet durch ein mehrwertiges Kohlenwasserstoff-Radikal, vorkommen, z. B.:



Für die Nomenklatur der einzelnen Amine pflegt man die einzelnen Radikale anzugeben, die in das Ammoniak eingetreten sind, und deren Benennungen mit der Endung „amin“ zu vereinigen, z. B.:



Nach diesem Nomenklatur-Prinzip erscheinen die Amine als Substitutionsderivate des Ammoniaks. Man kann sie umgekehrt als Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe auffassen, in denen der Ammoniakrest  $\text{NH}_2$  — die „Amino-Gruppe“ — als Substituent auftritt. Die derart gebildeten Namen sind bei einwertigen Aminen vorzuziehen, wenn handliche Bezeichnungen der Kohlenwasserstoffradikale fehlen, und fast stets bei mehrwertigen Aminen. Beispiele:



In der älteren Literatur wurde für den Ammoniak-Rest  $\text{NH}_2$  die Bezeichnung „Amido“ benutzt, die seit dem Genfer Kongreß (vgl. Bd. I, S. 49) mehr und mehr durch die korrektere Bildung „Amino“ verdrängt wird.

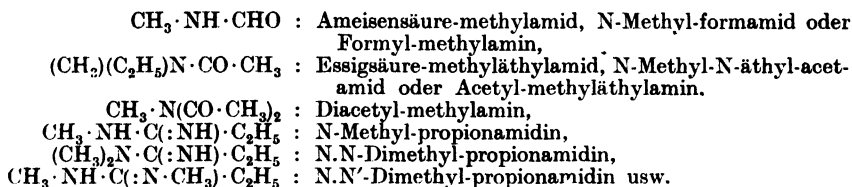
Im System unseres Handbuchs bilden die primären Amine die Registrier-Verbindungen (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 18). Daran schließen sich als funktionelle Derivate zunächst die sekundären und tertiären Amine, da diese als Produkte der Anhydrosynthese von primären

Aminen mit Alkoholen aufgefaßt werden können (z. B.  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_3$  aus  $C_2H_5 \cdot NH_2$  und  $CH_3 \cdot OH$ ). Den einzelnen tertiären Aminen folgen als additionelle Verbindungen (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 29) die zugehörigen Abkömmlinge mit fünfwertigem Stickstoff: *Amin-N-oxylde* [wie  $(CH_3)_3NO$ ] und quartäre Ammoniumverbindungen.

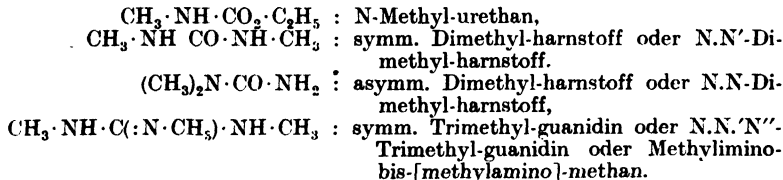
Die anhydrosynthetischen Produkte, die aus 1 Mol. eines primären Amins und 1 Mol. einer Oxo-Verbindung durch Austritt eines Wassermoleküls entstehen, enthalten allgemein die Atomgruppe  $-N:C<$ , diejenigen aus Aminen und Aldehyden die Atomgruppe  $-N:CH-$ . Die letztere bezeichnet man als „*Azomethin*“-Gruppe (MÖHLAU, B. 31, 2250).

Unter die anhydrosynthetischen Produkte aus primären Aminen und Oxo-Verbindungen sind auch die Verbindungen vom Typus:  $R \cdot N:C^{II}$  eingeordnet, da sie als Amin-Derivate des Kohlenoxyds CO — des einfachsten Gliedes der Oxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-2} O$  — aufgefaßt werden können. Man bezeichnet diese den Nitrilen (vgl. Bd. II, S. 4) isomeren Verbindungen als *Isonitrile* oder *Carbylamine* oder zweckmäßiger als *Isocyanide*, z. B.  $CH_3 \cdot N:C$ : als Methyl-isocyanid (oder Acetoisonitril, Methyl-carbylamin).

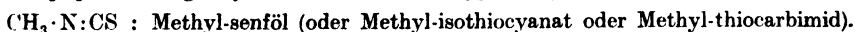
Die anhydrosynthetischen Produkte aus Aminen und Carbonsäuren sind die *N-substituierten Carbonsäure-amide* und *Amidine*, z. B.:



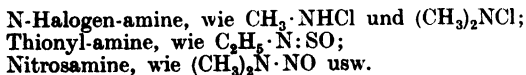
Unter den anhydrosynthetischen Produkten aus Aminen und Oxysäuren treten, da die Kohlensäure  $HO \cdot CO \cdot OH$  in unserem System als einfachste Oxysäure aufgeführt ist (vgl. Bd. III, S. 3), an erster Stelle deren Amin-Derivate auf. Besonders zahlreich bekannt sind die *N-substituierten Urethane* (vgl. Bd. III, S. 22), *Harnstoffe* (vgl. Bd. III, S. 42) und *Guanidine* (vgl. Bd. III, S. 82). Beispiele:



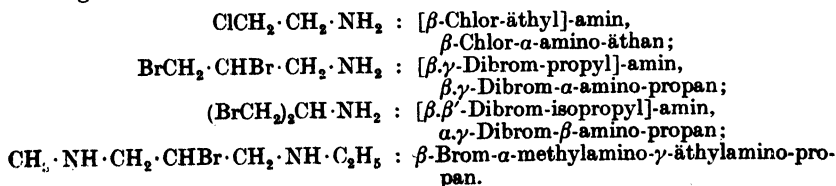
Unter den Amin-Derivaten der Thio Kohlensäuren gibt es natürlich analoge N-substituierte Thiourethane und Thioharnstoffe. Hervorzuheben ist ferner die Klassenbezeichnung „*Senföle*“ für die Verbindungen vom Typus  $R \cdot N:CS$ , welche daher rührt, daß das gewöhnliche Senföl  $C_2H_5 \cdot N:CS$  (vgl. Syst. No. 338) diesem Typus angehört; Beispiel:



Den Schluß bilden unter den funktionellen Derivaten der Amine diejenigen mit anorganischen Kuppelungs-Substanzen (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 22), soweit sie nicht — wie die primären Nitrosamine und primären Nitramine — infolge von Desmotropie-Verhältnissen (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 34, 40) an eine andere Stelle unseres Systems gehören. Beispiele:



Darauf folgen die *C-substituierten Amine*. Beispiele für die Namensgebung:



## A. Monoamine.

(Einwertige Amine.)

### 1. Monoamine $C_nH_{2n+3}N$ .

**Bildung.** Über die Theorie der Vorgänge, welche sich bei der Bildung von Aminen durch Einw. von Alkylhalogeniden auf Ammoniak abspielen, s. MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 451. Über den Verlauf der Einw. sekundärer Alkylhalogenide auf  $NH_3$ , vgl. JAHN, *M.* 3, 165. Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Bildung von Aminen und quartären Ammoniumverbindungen bei der Reaktion zwischen Alkylhalogeniden und Ammoniak bzw. Aminen: MENSCHUTKIN, *B.* 28, 1398; 30, 2775; 38, 2465; *Ph. Ch.* 5, 589; 6, 41; 17, 193; *C.* 1900 I, 1071; DUBOWSKY, *C.* 1899 I, 1066; PINNER, FRANZ, *B.* 38, 1539. — Über die Darstellung von Aminen  $C_nH_{2n+1} \cdot NH_2$  aus gebromten Säureamiden  $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot NHBr$  nach der „HOFMANNschen Reaktion“ s. JEFFREYS, *B.* 30, 898; *Am.* 22, 14.

**Eigenschaften und Verhalten.** In der wäßr. Lösung sind die Amine teils als solche, teils als Hydrate, teils als Ammoniumhydroxyde (dissoziiert und undissoziiert) enthalten, wie aus Versuchen über die Verteilung zwischen Wasser und indifferenten Lösungsmitteln geschlossen werden kann (HANTZSCH, VAGT, *Ph. Ch.* 38, 705). Untersuchungen über isolierbare Hydrate der Amine: PICKERING, *Soc.* 63, 141; HENRY, *B.* 27 Ref., 579. — Über die Löslichkeit der Hydroxyde des Aluminiums, Berylliums und Indiums in Aminbasen vgl. RENZ, *B.* 36, 2751. Über die Löslichkeit von Kupferhydroxyd s. TSCHUGAJEW, *B.* 40, 173.

**Bildungswärme:** THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen [Leipzig 1886], Bd. IV, 321, 395. **Neutralisationswärme:** COLSON, *A. ch.* [6] 19, 413.

**Affinitätskoeffizienten,** abgeleitet aus dem elektrischen Leitvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 360ff.; aus der Esterverseifung: O., *J. pr.* [2] 35, 117. **Verhalten gegen Indicatoren:** ASTRUC, *C. r.* 129, 1021.

**Magnetisches Drehungsvermögen von Aminen:** PERKIN, *Soc.* 55, 691, 713, 728.

**Vergleichende Untersuchung über die Geschwindigkeit der Oxydation verschiedener Amine durch saure Permanganatlösung:** VORLÄNDER, *A.* 345, 253. **Systematische Untersuchung über den Abbau von sekundären Aminen zu primären, sowie von tertiären Aminen zu sekundären durch Oxydation:** DE HAAS, *R.* 14, 166. **Vergleichende Untersuchungen über die Oxydation verschiedener primärer Amine mit Sulfomonopersäure:** BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* 36, 685, 701; BAMBERGER, *B.* 36, 710.

**Systematische Untersuchung über die Einw. von Nitrosylchlorid auf verschiedene Amine:** SSOLONINA, *C.* 1898 II, 887, 888.

**Bestimmung der hämolytischen Wirkung von homologen Aminen:** FÜHNER, NEUBAUER, *A. Pth.* 56, 333; s. auch VANDEVELDE, *C.* 1907 II, 1178. — **Verhalten als Nährquellen für Pilze:** CZAPEK, *B. Ph. P.* 2, 560.†

**Diagnose der Amine.** Die Methoden, welche zur Untersuchung der Frage dienen können, ob ein Amin zur Gruppe der *primären, sekundären* oder *tertiären* Amine gehört, sind ausführlich in HANS MEYERS „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“ 3. Aufl. [Berlin 1916], S. 762ff. zusammengestellt. — Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Alkali bewirkt nur bei primären Aminen Bildung eines durch heftigen Geruch erkennbaren Isonitrils  $R \cdot N : C$  („Isonitril-Reaktion“) (A. W. HOFMANN, *B.* 3, 767). — Schwefelkohlenstoff wirkt auf primäre und sekundäre Amine unter Bildung von Alkylaminsalzen N-alkylierter Dithiocarbaminsäuren  $R \cdot NH \cdot CS \cdot SH$  bzw.  $R_nN \cdot CS \cdot SH$ ; nur die aus den primären Aminen derart hervorgehenden Produkte liefern beim Erwärmen mit wäßr. Quecksilberchlorid- oder Eisenchlorid-Lösung die an ihrem charakteristischen Geruch leicht erkennbaren Senföle  $R \cdot N : CS$  (Senfö-Probe) (A. W. HOFMANN, *B.* 3, 768; 8, 107; WEITH, *B.* 8, 461). — Über die Charakterisierung primärer und sekundärer Amine durch die Reaktion mit Thionylchlorid s. MICHAELIS, *A.* 274, 179; *B.* 28, 1017. — Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen durch das Verhalten bei der Acetylierung: N. MENSCHUTKIN, *Zk.* 32, 40; *C.* 1900 I, 1971. — Über die Anwendung von Benzolsulfonsäurechlorid und anderen aromatischen Sulfonsäurechloriden zur Diagnose und zur Trennung der drei Amin-Klassen (HINSBERG'sches Verfahren): HINSBERG, *B.* 23, 2963; 33, 3526; SSOLONINA, *C.* 1897 II, 848; 1899 II, 867; MARCKWALD, *B.* 32, 3512; 33, 765; DUDEN, *B.* 33, 477; WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* 33, 557; HINSBERG, KESSLER, *B.* 38, 906. — Primäre aliphatische Amine geben mit o-Xylylendibromid destillierbare N-Alkyl-dihydroisindole  $R \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C_6H_4$ , sekundäre Amine liefern Ammoniumbromide  $R > N(Br) < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C_6H_4$ , tertiäre Amine geben Diammoniumbromide

$$\begin{array}{c} R \\ R' \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N(Br) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(Br) \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} R \\ R'' \end{array} \quad (\text{SCHOLTZ, B. 31, 1707}).$$
 In ähnlicher Weise unterscheiden sich die Amin-Klassen bezüglich ihres Verhaltens zu Pentamethyldibromid (v. BRAUN, B. 41, 2156); näheres s. Bd. I, S. 132. — Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen durch das Verhalten gegen Nitrosobenzol: FREUNDLER, JULLARD, C. r. 148, 289. — Unterschiede in der Fähigkeit der primären, sekundären und tertiären Amine zur Komplexbindung mit Kupfer, Silber usw. (TSCHUGAJEW, B. 40, 173). — Farbreaktion: Aliphatische Amine geben mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, welche mit Brenztraubensäure versetzt ist, eine violette Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure zunächst nach Blau umschlägt, dann rasch verschwindet (SIMON, C. r. 125, 536). Gibt ein Amin in Gegenwart von Nitroprussidnatrium a) mit Aldehyd Blaufärbung, so liegt ein sekundäres Amin vor, b) mit Aceton Violettrotfärbung, so liegt primäres Amin vor, c) weder mit Aldehyd noch mit Aceton Färbungen, so liegt ein tertiäres Amin vor (RIMINI, C. 1898 II, 133).

Zur Diagnose der Alkyle in primären Aminen kann das Verhalten gegen Sulfomonoper-säure dienen; primäre Amine mit der Gruppe  $-CH_2 \cdot NH_2$  werden von diesem Agens bis zu Hydroxamsäuren, solche mit der Gruppe  $\begin{array}{c} C \\ C \end{array} > CH \cdot NH_2$  zu Ketoximen, solche mit der Gruppe

$\begin{array}{c} C \\ C \end{array} > C \cdot NH_2$  zu Alkylhydroxylaminen und den entsprechenden Nitrosoverbindungen oxydiert

(BAMBERGER, B. 36, 710). — Alkoholisches Kali zerlegt die Dialkyl-chloramine in HCl und alkylierte Aldehydderivate:  $(C_3H_7 \cdot CH_2)_2NCl + NaOH = C_3H_7 \cdot CH : N \cdot C_4H_9 + NaCl + H_2O$ . Dieses Verhalten kann zur Feststellung der Alkyle eines sekundären Amins benutzt werden: man verwandelt das Hydrochlorid der Base durch Einw. von Natriumhypochlorit in das Chloramin, behandelt dieses nacheinander mit alkoholischer Kalilauge und mit Salzsäure und ermittelt die Spaltungsprodukte oder auch nur eins derselben. Äthylisoamylamin z. B. gibt bei dieser Behandlung Isoamylamin, Äthylamin, Isovaleraldehyd und Acetaldehyd. Ist die Bruttoformel der Base bekannt, so genügt die Bestimmung eines der vier Spaltungsprodukte, im vorliegenden Falle z. B. des Isoamylamins, um die Natur der Radikale der vorliegenden sekundären Base festzustellen (BERG, Bl. [3] 17, 297). — Über die Anwendung der Benzolsulfonyl-Derivate zur Entscheidung der Frage, ob ein Amin eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffkette besitzt, durch Prüfung des Verhaltens gegen Permanganat s. GINZBERG, B. 36, 2703.

Mikrochemische Erkennung und Unterscheidung der Amine: BEHRENS, Z. Kr. 39, 392; Fr. 41, 269.

Quantitative Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls: Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von  $NH_4I$  im Kohlensäurestrom gelingt es, die am Stickstoff gebundenen Alkyle als Jodide abzutrennen und ihre Menge durch Umsetzung mit  $AgNO_3$  zu bestimmen (HERZIG, MEYER, M. 15, 614; 16, 599; vgl. auch: BUSCH, B. 35, 1565; GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMIDT, M. 24, 707; GOLDSCHMIEDT, M. 27, 849; HERZIG, M. 29, 297). — Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs (in primären und sekundären Aminen) durch Messung des bei der Einw. auf Methylmagnesiumjodid entwickelten Methans: SUDBOROUGH, HIBBERT, Soc. 95, 477.

Systematische Untersuchungen über den Zerfall quartärer Ammoniumchloride und -hydroxyde in der Hitze: LOSSEN, A. 181, 376; A. W. HOFMANN, B. 14, 494; COLLIE, SCHRYVER, Soc. 57, 767.

Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Bildung von Acyl-Derivaten der Amine beim Erhitzen von fettsauren Salzen der primären und sekundären Amine: MUOSELIUS, C. 1900 I, 1071; MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, C. 1903 I, 1121.

Systematische Untersuchungen über die Bildung von Dialkyl-cyanamiden durch Einw. von Bromcyan auf tertiäre Amine nach dem Schema:

$$\begin{array}{c} R_I \\ R_{II} \\ R_{III} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N + BrCN = R_I \cdot Br + \begin{array}{c} R_{II} \\ R_{III} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N \cdot CN$$
 führte von v. BRAUN (B. 33, 1438; 40, 3933) aus.

Über Darstellungsmethoden, Eigenschaften und Verhalten von N-Alkyl-dithiocarbamidsäureestern (N-Alkyl-dithiourethanen)  $R \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot R'$  und  $R_2N \cdot CS \cdot S \cdot R'$  s.: DELÉPINE, C. r. 184, 716; 1221; Bl. [3] 27, 812; v. BRAUN, B. 35, 3369. Über Darstellung, Eigenschaften und Verhalten von N-Monoalkyl-dithiocarbamidsäure-dialkylestern  $R \cdot N : C(S \cdot R')_2$  s.: DELÉPINE, C. r. 132, 1417; 134, 108; Bl. [3] 27, 48, 57; 29, 59. Über Darstellung, Eigenschaften und Verhalten von N-Alkyl-Derivaten des Thiuramsulfids  $H_2N \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$ , Thiuramdisulfids  $H_2N \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$  und Isothiuram-disulfids



$HN:C(SH) \cdot S \cdot S \cdot C(SH):NH$  s.: v. BRAUN, *B.* **35**, 817; **36**, 2259; v. BRAUN, STECHELE, *B.* **36**, 2275. — Systematische Untersuchungen über die Entschwefelung der N-alkylierten Thioharnstoffe durch Schwermetall-Oxyde: A. W. HOFMANN, *B.* **2**, 600; DIXON, *Soc.* **63**, 318.

Allgemeines über Nitramine s. Syst. No. 395.

Charakterisierung der Amin-Derivate, welche Stickstoff in Bindung mit Phosphor enthalten (z. B.  $R \cdot NH \cdot PCl_4$ ,  $(R_2N)_3P$ ,  $R \cdot NH \cdot POCl_2$ ) s. MICHAELIS, *A.* **326**, 129.

## 1. Aminomethan, Carbinamin, Methylamin $CH_3N = CH_3 \cdot NH_2$ .

### *Vorkommen, Bildung, Darstellung.*

F. Im Kraute von *Mercurialis annua* oder *M. perennis* (REICHARDT, *J.* **1863**, 457; **1868**, 754; SCHMIDT, *A.* **193**, 73). In der Heringslake (TOLLENS, *Z.* **1866**, 516; BOCKLISCH, *B.* **18**, 1922). Im Harn von Hunden nach Fleischfütterung (?) (SCHIFFER, *H.* **4**, 245). Im rohen Holzgeist, neben Di- und Trimethylamin (VINCENT, *Bl.* [2] **19**, 14; *A. ch.* [5] **1**, 444; *J.* **1873**, 686; LORIN, *Bl.* [2] **19**, 16; *J.* **1873**, 687).

B. Bringt man trocknes Ammoniak und Methylchlorid in der Kälte unter einem Druck von 25 Atmosphären zusammen, so entstehen die Hydrochloride des Methylamins und Trimethylamins und  $NH_4Cl$ ; eine Lösung von Ammoniak und Methylchlorid in Methylalkohol oder Äthylalkohol liefert beim Stehen in der Kälte Tetramethylammoniumchlorid und  $NH_4Cl$  (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] **45**, 499). Methylamin entsteht auch bei der Einw. von Methylchlorid auf eine Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak, neben Methan und  $NaCl$  (LEBEAU, *C. r.* **140**, 1264; *Bl.* [3] **33**, 1092; CHABLAY, *C. r.* **140**, 1262). Aus Methyljodid und alkoholischem Ammoniak (A. W. HOFMANN, *A.* **79**, 19). — Beim Erhitzen von Salmiak mit Methylalkohol auf ca.  $300^\circ$  erfolgt je nach den Mengenverhältnissen stufenweise Methylierung bis zum Tetramethylammoniumchlorid (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **38**, 69; *J.* **1852**, 551; WEITZ, *B.* **8**, 458); leichter erfolgt die Reaktion, wenn dem Gemenge etwas Salzsäure zugesetzt wird (GIRARD, *Bl.* [2] **24**, 121). Methylamin entsteht ferner neben anderen Basen aus Methylalkohol und Chlorzinkammoniak bei  $200$ – $220^\circ$  (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17**, 639). Beim Überleiten von Methylalkohol über Phospham  $PHN_3$  bei  $225^\circ$  bis  $250^\circ$  oder beim Erhitzen von Phospham mit überschüssigem Methylalkohol auf  $225^\circ$  unter Druck, neben Dimethylamin (VIDAL, *D. R. P.* **64346**; *Frdl.* **3**, 13). — Aus Methylnitrat und methylalkoholischem (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 321), äthylalkoholischem (JUNCADELLA, *A.* **110**, 255; *C. r.* **48**, 343) oder wäßr. (LEA, *J.* **1862**, 327) Ammoniak. Als methylschwefelsaures Salz beim Eintropfen von Dimethylsulfat in ätherisches Ammoniak (KLASON, LUNDVALL, *B.* **13**, 1700). Aus Dimethylsulfat und  $10\%$ igem wäßr. Ammoniak bei  $0^\circ$  (BURMANN, *Bl.* [3] **35**, 801).

Beim Destillieren von Methylisocyanat, Trimethylisocyanursäure (Syst. No. 3889) oder von Methylharnstoff mit Kalilauge (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 447; *A.* **71**, 330; **76**, 318; *J. pr.* [1] **47**, 346). — Aus Nitromethan bei der Reduktion durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel zwischen  $150^\circ$  und  $180^\circ$  oder durch hydroschwefligsaures Natrium (ALOY, RABAUT, *Bl.* [3] **33**, 655) oder durch Stannochlorid (HOFFMANN, V. MEYER, *B.* **24**, 3531). Durch elektrolytische Reduktion von Nitromethan in schwefelsaurer Lösung bei  $70$ – $75^\circ$  (PIERREON, *Bl.* [3] **21**, 783). Beim Behandeln von Trichlornitromethan mit Eisenfeile und Essigsäure (GEISSE, *A.* **109**, 282) oder mit Zinn und Salzsäure (WALLACH, *A.* **184**, 51). — Aus Hexamethyltetramin bei mäßiger Einw. von Salzsäure oder Essigsäure (HARTUNG, *J. pr.* [2] **46**, 16; ISCHIDZU, INOUE, *C.* **1906 I**, 1087). Aus dem Additionsprodukt von Methyljodid und Hexamethyltetramin  $C_6H_{12}N_4 + CH_3I$  (Bd. I, S. 587) durch Zersetzung mit Salzsäure (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **15**, 508, 513). Bei der Reduktion von Hexamethyltetramin (bzw. einem Gemenge von Formaldehyd und Ammoniak) mit Zinkstaub in saurer Lösung (TRILLAT, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **11**, 23; Höchster Farbwerke, *D. R. P.* **73812**; *Frdl.* **3**, 15). Bei der elektrochemischen Reduktion von Hexamethyltetramin in verdünnter Schwefelsäure oder in einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Ammoniumsulfat bei  $12$ – $18^\circ$  (KNUDSEN, *B.* **42**, 3998; *D. R. P.* **143197**; *C.* **1903 II**, 271; vgl. Höchster Farbwerke, *D. R. P.* **148054**; *C.* **1904 I**, 134) oder in salzsaurer Lösung (BOEHRINGER & SÖHNE, *D. R. P.* **175071**; *C.* **1906 II**, 1539), neben Dimethylamin und Trimethylamin. — Aus Blausäure durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure (MENDIUS, *A.* **121**, 139; vgl. LINNEMANN, *A.* **145**, 38). Beim Überleiten von wasserfreier Blausäure und Wasserstoff über Platinschwarz, das auf  $110^\circ$  erhitzt wird (DEBUS, *A.* **128**, 200; vgl. LIN., *A.* **145**, 39). — Aus Formamid durch Reduktion mit Natrium in amyalkoholischer Lösung (GUERRET, *Bl.* [3] **21**, 780). — Aus Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) durch Zink und Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **16**, 1461; B. SEEBERGER, *B.* **26**, 1585). — Aus Acetamid durch Brom und Kalilauge (s. S. 33 unter Darst.) (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 765); zum Reaktionsverlauf vgl. auch FRANÇOIS, *C. r.* **147**, 983; *C.* **1909 I**, 637. — Methylamin entsteht neben Ammoniak in geringer Menge bei der Einw. von Formaldehyd

auf Hydroxylamin in Gegenwart von konz. Salzsäure (LAPWORTH, *Soc.* 91, 1135). — Aus Acetoxim in Eisessig durch Einw. von konz. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* 312, 175 Anm.). — Bei der Destillation von Glycin mit Bariumoxyd (CAHOUS, *A.* 109, 29).

Beim Erhitzen von Morphin (WERTHEIM, *A.* 73, 210), Kodein (ANDERSON, *A.* 77, 374), Kreatin und Sarkosin (DESSAIGNES, *J.* 1855, 731) mit Kaliumhydroxyd. Bei der Einw. von Chlor auf Kaffein (ROCHLEDER, *J.* 1850, 435) oder Theobromin (ROCHLEDER, HLASIWETZ, *J.* 1850, 437). — Bei der trocknen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 317). Neben anderen Aminen bei der trocknen Destillation von Kleie mit Kalk (LAYCOCK, *Chem. N.* 78, 210, 223). Bei der trocknen Destillation der Knochen; findet sich daher im Tieröl (ANDERSON, *A.* 88, 44). — Aus Fibrin durch Streptokokken (EMMERLING, *B.* 30, 1863). Bei der Einw. des *Bacillus fluorens liquefaciens* auf Gelatine (EMMERLING, REISER, *B.* 35, 701). Bei der Fäulnis von Fischen (BOCKLICH in L. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Teil [Berlin 1886], S. 62).

*Darst.* 25 g Acetamid, das durch Abpressen auf Ton oder zwischen Filtrierpapier mittels der Handpresse von etwa anhaftendem Öl befreit worden ist, werden mit 23 ccm Brom und dann unter guter Kühlung in kleinen Portionen mit so viel Kalilauge (40 g KOH, 350 ccm Wasser) übergossen, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Man gießt diese alsdann zu einer 75° warmen Lösung von 80 g KOH in 150 ccm Wasser, erwärmt vorsichtig auf 70° und sorgt dafür, daß die Temperatur der sich nunmehr selbst erwärmenden Flüssigkeit 75° nicht übersteigt; sobald die bei 70–75° gehaltene Flüssigkeit farblos geworden ist und sich nicht mehr spontan erwärmt, wird noch kurze Zeit bei 70° digeriert und dann das Amin unter Vorlegen eines absteigenden Kühlers in verdünnte Salzsäure destilliert. Nach beendeter Destillation dampft man die saure Lösung ein, trocknet den Rückstand bei 110° und extrahiert ihn mit der 15-fachen Gewichtsmenge heißen absoluten Alkohols, wobei etwas Ammoniumchlorid ungelöst bleibt; Ausbeute 13 g salzsaures Methylamin (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 765; 18, 2741; E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 33; FRANÇOIS, *C. r.* 147, 430; *C.* 1908 II, 1771; vgl. auch GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 166). Nach FRANÇOIS (*C. r.* 147, 680; *C.* 1909 I, 352) erhält man wesentlich bessere Ausbeuten durch folgende Abänderung des HOFMANNschen Darstellungsverfahrens: Man löst 59 g Acetamid in 180 g Brom, setzt 400 g Wasser hinzu, trägt so lange kleine Stückchen von CaCO<sub>3</sub> in Portionen von 5 g ein, bis die Gasentwicklung aufhört, filtriert, gießt das hellrote Filtrat unter Rühren in 600 ccm 30%ige gut gekühlte Natronlauge und läßt die trübe Flüssigkeit sogleich kontinuierlich in jeweils kleinen Portionen bei Wasserbadtemperatur reagieren (über einen hierzu geeigneten Apparat s. FR., *Journ. Pharm. et Chim.* [6] 28, 538); man unterwirft das Rohprodukt der Reaktion der Wasserdampfdestillation, schüttelt das Destillat zur Entfernung des Ammoniaks mit gelbem Quecksilberoxyd, das Filtrat nochmals mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Natronlauge und Natriumcarbonat, filtriert und destilliert (FRANÇOIS, *C. r.* 144, 567). Ausbeute 72% der Theorie. Über eine Modifikation des Reinigungsverfahrens zur Darstellung gasförmigen, ammoniakfreien Methylamins vgl. FR., *C. r.* 144, 568. — Zur Darstellung ganz reinen, ammoniakfreien Methylamins löst man 10 g Acetoxim in 10 ccm Eisessig, fügt 20 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmt mit kleiner Flamme bis zum Aufkochen; die erkaltete Flüssigkeit wird alkalisch gemacht und destilliert (WALLACH, *A.* 312, 175 Anm.). — Man erwärmt 2 Tle. käufliche 40%ige Formaldehydlösung mit 1 Tl. festem Ammoniumchlorid auf ungefähr 40° und dann langsam auf 95°, wobei Methylal überdestilliert; beim Einengen des Rückstandes krystallisiert zunächst Ammoniumchlorid und dann salzsaures Methylamin, das man aus Alkohol von 97 Vol.-% umkrystallisiert (BROCHET, CAMBIER, *Bl.* [3] 19; 534); nach FRANÇOIS (*C. r.* 147, 429; *C.* 1908 II, 1771) enthält dieses Produkt noch 3% Trimethyltrimethylentriamin. — Darstellung von Methylamin durch Zerlegung von N-Methyl-phthalimid in Phthalsäure und Methylamin: GABRIEL, *B.* 20, 2225; 24, 3104.

In größerem Maßstabe wird Methylamin neben Dimethylamin und Trimethylamin durch Methylierung von Ammoniak hergestellt; über die Trennung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. S. 44 bei Trimethylamin. Verarbeitung und Scheidung von rohem, käuflichem Methylamin: A. MÜLLER, *Bl.* [2] 42, 202.

*Physikalische Eigenschaften des Methylamins*  
(auch Allgemeines über Verhalten als Base [vgl. dazu S. 30]).

Methylamin ist ein stark ammoniakalisch riechendes, brennbares (WURTZ, *C. r.* 29, 170; *A.* 71, 337; TOLLENS, *Z.* 1866, 517) Gas, das sich im Eis-Kochsalz-Gemisch zu einer an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit verdichtet (A. W. HOFMANN, *B.* 22, 701). Bleibt bei –75° und 10 mm Druck flüssig (Ho.; vgl. auch W., *A. ch.* [3] 30, 449).  $K_{p_{75,6}} = -6,7^{\circ}$

(GIBBS, *Am. Soc.* 27, 859);  $K_{700,55}$ :  $-6^\circ$  bis  $-5,5^\circ$  (Ho.);  $D^{-10,0}$ : 0,699 (Ho.). — 1 Volum Wasser löst bei  $12,5^\circ$  1153,9 Volumen und bei  $25^\circ$  959 Volumen Methylamin (W., *A. ch.* [3] 30, 450; *A.* 76, 318). Wärmetönung beim Lösen des gasförmigen Methylamins in Wasser: BONNEFOI, *C. r.* 127, 516; *A. ch.* [7] 23, 362. Verteilung des Methylamins zwischen Wasser und Isoamylalkohol: HERZ, FISCHER, *B.* 37, 4751. Flüssiges Methylamin ist ein auffallend gutes Lösungsmittel für organische Verbindungen, die Lösungen besitzen meist ein gutes Leitvermögen (GIBBS, *Am. Soc.* 28, 1395). Mit vielen Verbindungen, sowohl organischen wie anorganischen, vereinigt es sich als Krystallmethylamin (Gr.). Elektrisches Leitvermögen verschiedener Verbindungen in flüssigem Methylamin: FRANKLIN, GIBBS, *Am. Soc.* 29, 1389. Löslichkeit von Chlorsilber und Bromsilber in wäßr. Methylaminlösungen: EULER, *B.* 36, 2878; BODLÄNDER, EBERLEIN, *B.* 36, 3947. — Absorptionsspektrum von Methylaminhydrochlorid in wäßr. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* 77, 325. — Bildungswärme von flüssigem Methylamin: LEMOULT, *C. r.* 143, 747; *A. ch.* [8] 10, 403. Molekulare Verbrennungswärme für gasförmiges Methylamin bei konstantem Druck: 258,32 Calorien (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343; Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 134), 256,9 Calorien (A. MÜLLER, *Bl.* [2] 44, 609); für flüssiges Methylamin bei konstantem Druck 258,1 Calorien (LEMOULT, *A. ch.* [8] 10, 403). — Kritische Temperatur, kritischer Druck: VINCENT, CHAPPUIS, *C. r.* 103, 380, 381; *J.* 1886, 202. — Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* 148, 414. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3. Elektrocapillare Funktion: GOUVY, *A. ch.* [8] 9, 93. Elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Methylamin: BLEEKRODE, *Ann. d. Physik*, [N. F.] 3, 174. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,0 \times 10^{-4}$  (BREIDIG, *Ph. Ch.* 13, 294; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 360). Leitfähigkeit des salzsauren Salzes in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 39, 525; *W.*, *B.* 35, 2023. Geschwindigkeit der Verseifung von Essigsäure durch Methylamin: OSTW., *J. pr.* [2] 85, 117. Die wäßr. Lösung des Methylamins reagiert wie Ammoniaklösung: sie bläut Lackmus, bildet mit Salzsäure Nebel, sie fällt die Lösungen der Metallsalze, bildet mit Platinchlorwasserstoffsäure ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz  $2(CH_3 \cdot NH_2 + HCl) + PtCl_4$ , verbindet sich mit Platinchlorid zu einer grünen Verbindung  $2CH_3 \cdot NH_2 + PtCl_4$ , dem „grünen Salz“ von MAGNUS entsprechend (WURTZ, *A. ch.* [3] 30, 452, 457, 462; *A.* 76, 323). Abweichend vom Ammoniak löst wäßr. Methylaminlösung leicht Aluminiumhydroxyd auf (vgl. RENZ, *B.* 36, 2753). Wärmetönung bei der Neutralisation des Methylamins durch HCl und  $CO_2$ : MÜLLER, *Bl.* [2] 43, 215.

#### Chemisches Verhalten des Methylamins.

Verhalten des Methylamins als Base s. am Schluß des vorstehenden Abschnitts.

Methylamin zerfällt bei  $1200-1300^\circ$  in Ammoniak, Cyanwasserstoff, Methan, Wasserstoff und Stickstoff (A. MÜLLER, *Bl.* [2] 45, 439). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Methylamin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 776. Bei der Elektrolyse der Methylaminsalze unter Verwendung einer Quecksilberkathode bildet sich ein Amalgam, das bei der Zersetzung wieder Methylamin liefert (CROTOGINO, *Z. El. Ch.* 7, 648). — Entzündet man eine wäßr. Lösung von Methylamin, so enthält die verbleibende Flüssigkeit Blausäure (TOLLENS, *Z.* 1866, 516). Beim Schütteln einer wäßr. Methylaminlösung mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupfer entstehen Formaldehyd und Ammoniak (W. TRAUBE, SCHÖNEWALD, *B.* 39, 183). Die Oxydation des Methylamins mit Sulfomonopersäure führt zu Formaldoxim, Formhydroxamsäure, Nitromethan, Cyanwasserstoff und Ameisensäure (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* 35, 4299). Methylamin wird von Kaliumpermanganat in saurer Lösung bei Siedehitze nicht angegriffen (VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 267). — Bei der Destillation des salzsauren Methylamins mit konz. Natriumhypochloritlösung entsteht Methylchloramin (BERG, *A. ch.* [7] 3, 318), mit Chlorkalk Methylchloramin (BAMBERGER, RENAULT, *B.* 28, 1683). Salzsaures Methylamin entwickelt mit Natriumhypobromitlösung langsam Stickstoff (DEHN, *Am. Soc.* 31, 1230; vgl. OCHSNER DE CONINCK, *C. r.* 126, 1042) unter Bildung von Kohlenstofftetrabromid, Ameisensäure und Cyanwasserstoff (DEHN). Durch Einw. von Brom und Kalilauge auf salzsaures Methylamin entsteht Methylidibromamin (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 767; 16, 558; vgl. DEHN). — Beim Erhitzen von salzsaurem Methylamin mit konz. Jodwasserstoffsäure auf  $275^\circ$  entstehen Methan und Ammoniak (BERTHELOT, *Bl.* [2] 9, 179; *J.* 1867, 347). — Reaktion von Methylamin mit  $SO_2$ : BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1267. Trägt man eine ätherische Lösung von Sulfurylchlorid in eine gekühlte ätherische Lösung von Methylamin ein, so erhält man symmetrisches Dimethylsulfamid  $SO_2(NH \cdot CH_3)_2$  (FRANCHIMONT, *R.* 3, 418). — Beim Erhitzen der wäßr. Lösung von salpetrigsaurem Methylamin (aus dem Hydrochlorid und  $AgNO_3$ ) entstehen Methylalkohol und Stickstoff (LINNEMANN, *A.* 145, 40; vgl. *A.* 144, 131). Zur Einw. von salpetriger Säure auf Methylaminsalze vgl. auch EULER, *C.* 1908 II, 1165; *A.* 380, 288. — Salzsaures Methylamin setzt sich mit Phosphoroxychlorid in der Wärme zu N-Methyl-phosphamid-säuredichlorid  $CH_3 \cdot NH \cdot POCl_2$  um (MICHAELIS, *A.* 326, 172). — Bindung von  $CO$  durch Methylamin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* 54, 434. — Metallisches

Lithium löst sich bei  $-20^{\circ}$  in verflüssigtem Methylamin zu einer blauen Flüssigkeit, welche bei der Verdunstung wieder metallisches Lithium ausscheidet (MOISSAN, *C. r.* 128, 26); vgl. die Angaben über Lithiummethyllumonium, S. 36. Metallisches Caesium löst sich bei  $-60^{\circ}$  in verflüssigtem Methylamin zu einer unbeständigen, tief dunkelblauen Flüssigkeit, die sich bereits bei  $-20^{\circ}$  unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Caesiummethyramid (S. 36) zersetzt (RENGADE, *C. r.* 140, 246; *A. ch.* [8] 11, 395). — Methylamin gibt mit NESSLERS Reagens einen gelblichen Niederschlag, der sich weder auf Zusatz von Wasser noch auf Zusatz von überschüssigem Reagens löst (Unterschied von Dimethylamin und Trimethylamin) (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 464; vgl. auch CHARITSCHKOW, *Ж.* 39, 230; *C.* 1907 I, 1730). Über die Fällung verschiedener Metallsalzlösungen durch Methylamin vgl.: WURTZ, *A.* 71, 338; LEA, *J.* 1862, 328.

Bringt man wasserfreies Methylamin und Methylchlorid in der Kälte unter starkem Druck zusammen, so entstehen salzsaures Methylamin und Tetramethylammoniumchlorid (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] 45, 501). — Bei der elektrochemischen Reduktion von Methylamin in verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von Formaldehyd entstehen Di- und Trimethylamin (KNUDSEN, *B.* 42, 4000). Methylamin gibt mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in wäbr. Lösung Methylaminomethanol  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , das durch festes Kaliumhydroxyd leicht in Trimethyltrimethylentriamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$  (Syst. No. 3796) verwandelt wird (HENRY, *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique* [3] 28, 350). — Beim Behandeln von salzsaurem Formiminoäthyläther mit 3 Mol.-Gew. alkoholischem Methylamin entsteht N.N'-Dimethyl-formamidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$  (PINNER, *B.* 16, 358, 1648). Wäbr. Methylamin reagiert mit Chlorameisensäureester unter Bildung von N-Methylurethan (SCHREINER, *J. pr.* [2] 21, 124; v. PECHMANN, *B.* 28, 855). Beim Überleiten von Phosgen über salzsaures Methylamin bei 250–300° entsteht Methylcarbamidsäurechlorid (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 34). Bei der Einw. einer Lösung von Phosgen in Benzol auf eine wäbr. Lösung von Methylamin in Gegenwart überschüssigen Alkalis zur Bindung der Salzsäure entsteht N.N'-Dimethyl-harnstoff (MARCKWALD, *B.* 23, 3207). Beim Verdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Methylamin mit Kaliumcyanat entsteht Methylharnstoff (WURTZ, *A. ch.* [3] 30, 460; *A.* 76, 322; *C. r.* 32, 415; *A.* 80, 346). Methylamin reagiert in ätherischer Lösung mit Chloreyan unter Bildung von Methylcyanamid und symm. Dimethylguanidin (KAESS, GRUZKIEWICZ, *B.* 35, 3599; vgl. CAHOURS, CLOEZ, *C. r.* 38, 356; *A.* 90, 95); analog verläuft die Reaktion mit Bromcyan (BAUM, *B.* 41, 524; Mc KEE, *Am.* 36, 211). Methylamin liefert mit Jodecyan in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° symm. Dimethylguanidin (SCHENCK, *Ar.* 247, 493). Salzsaures Methylamin wird durch Erwärmen mit Cyanamid in alkoholischer Lösung auf 60–70° in Methylguanidin übergeführt (TATARINOW, *J.* 1879, 333; vgl. ERLENMEYER, *B.* 3, 896). Alkoholisches Methylamin gibt mit Kohlenoxysulfid N-methyl-thiocarbamidsaures Methylamin (FREUND, ASBRAND, *A.* 285, 173). Wäbr. Methylamin gibt mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol methyldithiocarbamidsaures Methylamin (F., A., *A.* 285, 175; vgl. A. W. HOFMANN, *J. pr.* [1] 104, 81). Methylamin addiert Senföle unter Bildung von Methylthioharnstoffen, z. B. Methylsenföle unter Bildung von N.N'-Dimethyl-thioharnstoff (ANDREASCH, *M.* 2, 277). Bei der Einw. von Methylamin auf Glykolsäurenitril in wäbr. Lösung entstehen Methylamino-acetonitril und Methylimino-diessigsäuredinitril  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$  (ESCHWEILER, *A.* 279, 39). Beim Einleiten von Methylamin in unter 0° abgekühlten Acetessigester entsteht  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methylamino-buttersäure-äthylester (S. 80) (KUCKERT, *B.* 18, 618); erwärmt man dagegen Acetessigester mit wäbr. Methylaminlösung, so erhält man  $\beta$ -Methylimino-buttersäure-äthylester (S. 80) (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* 32, 420 Anm.). Methylamin liefert mit Acetondicarbonsäurediäthylester und Benzaldehyd ein Gemisch von zwei stereoisomeren N-Methyl- $\alpha$ , $\alpha'$ -diphenyl-piperidon- $\beta$ , $\beta'$ -dicarbonsäure-diäthylestern (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* 42, 3684). — Reagiert mit einem stark gekühlten Gemisch von Thionylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{SO}$  und Toluol unter Bildung von Thionylmethylamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{SO}$  (MICHAELIS, SCHUMACHER, *A.* 274, 187). Liefert bei Gegenwart von Soda mit Benzoldiazoniumsalzen primär Methyl-phenyl-triazen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 2228), das aber leicht mit überschüssiger Diazoverbindung in Bisbenzolzazomethylamin ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N})_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 2251) übergeht (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* 22, 934; DIMROTH, *B.* 38, 2328).

#### Analytisches.

**Nachweis** von Methylamin neben Ammoniak: Neutralisiert man eine Lösung von Methylamin mit Salzsäure, dampft zur Trockne, löst in 95%igem Alkohol und erwärmt 5 ccm dieser. Lösung mit einigen Zentigramm Tetrachlorchinon auf 70–75°, so tritt Violettfärbung ein; Di- und Trimethylamin verhalten sich ebenso, während  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unter diesen Bedingungen keine Farbreaktion gibt (TSALAPATANI, *C.* 1908 I, 299).

**Mikrochemische Reaktionen** des Methylamins: BOLLAND, *M.* 29, 969.

Prüfung von Methylamin auf Ammoniak und quantitative Bestimmung desselben: FRANÇOIS, *C. r.* 144, 857.

Trennung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. bei Trimethylamin, S. 44.

#### Hydrate des Methylamins.

$CH_3N + H_2O$ . Flüssigkeit.  $D_{40}^{20}$ : 0,8993 (HENRY, *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique* [3] 27, 451; *B.* 27 Ref., 579). —  $CH_3N + 3 H_2O$ . Erstarrungspunkt:  $-35,8^\circ$  (PICKERING, *Soc.* 63, 148).

#### N-Metallderivate des Methylamins.

Lithiummethylammonium  $CH_3NLi = CH_3 \cdot NH_2Li$ . *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Lithium, welches auf  $-20^\circ$  abgekühlt ist (MOISSAN, *C. r.* 128, 26). — Dunkelblaue Masse. Löst sich in einem Gemisch von Äther und Methylamin mit blauer Farbe. Ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, wird bei höherer Temperatur oder beim Evakuieren unter Abspaltung von Methylamin und metallischem Lithium zersetzt. Wird von Wasser unter Bildung von Lithiumhydroxyd, Wasserstoff und Methylamin zersetzt.

Die Existenz des Lithiummethylammoniums ist fraglich geworden, da das analoge Lithiumammonium von RUFF, GEISEL (*B.* 39, 828) als ein Gemisch von Lithium mit einer Lösung von Lithium in flüssigem Ammoniak erkannt worden ist.

Caesiummethylamid  $CH_3 \cdot NH \cdot Cs$ . *B.* Man löst Caesium bei  $-60^\circ$  in flüssigem Methylamin und überläßt die Lösung im Eis-Kochsalz-Gemisch der freiwilligen Zersetzung, wobei sich Wasserstoff entwickelt (RENGADE, *C. r.* 140, 246; *A. ch.* [8] 11, 396). — Weiße Blättchen. Zersetzt sich beim raschen Erhitzen, desgleichen an feuchter Luft explosionsartig unter purpurvioletter Feuererscheinung, bei vorsichtigem Erhitzen auf  $120^\circ$  ohne Feuererscheinung in Caesiumcyanid und Wasserstoff. Zerfällt bei vorsichtiger Einw. von Wasser in Methylamin und Caesiumhydroxyd.

Verbindung  $C_2H_5N_2ClHg_2 = [CH_3 \cdot N(HgCl)]_2Hg$ . *B.* Aus  $HgCl_2$  in Wasser und überschüssigem Methylamin in der Wärme (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* 57, 97). — Amorpher Niederschlag.

#### Salze des Methylamins mit anorganischen Säuren.

Die Salze des Methylamins (Methylammoniumsalze  $CH_3 \cdot NH_2 \cdot X$ ) sind meist sehr leicht löslich in Wasser und auch löslich in Alkohol.

$CH_3N + HCl = CH_3 \cdot NH_2Cl$ . Zerfließliche tetragonale (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 150; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 168) Tafeln (aus Alkohol).  $F$ :  $225-226^\circ$  (JARRY, *C. r.* 124, 964),  $226^\circ$  bis  $227^\circ$  (PETIT, POLONOWSKY, *Bl.* [3] 9, 1013); schmilzt bei  $227-228^\circ$  unter Sublimation (WAGNER). Siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei  $225-230^\circ$  (BROCHET, CAMBIER, *Bl.* [3] 13, 536). Unlöslich in Chloroform (ROMBURGH, *R.* 3, 399; WAGNER), Aceton und Äther, löslich in absolutem Alkohol (WAGNER). 100 g absoluten Alkohols lösen in der Siedehitze 23,01 g reines Salz (BRETHERAUME, *C. r.* 146, 1215). Leitvermögen und Molekulargewicht in flüssigem  $SO_2$ : WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 39, 525, 574; WALDEN, *B.* 35, 2023. —  $CH_3N + HBr$ . Tetragonale Tafeln (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 151).  $D$ : 1,825 (WAGNER). Über weitere kristallographische Modifikationen vgl. WAGNER. Schmilzt bei  $250-251^\circ$  unter geringer Sublimation und Zersetzung (WAGNER). Löslich in absolutem Alkohol (WAGNER; WURTZ, *A. ch.* [3] 30, 459; *A.* 76, 321), schwer löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform und Äther (WAGNER). — Verbindung von Methylaminhydrobromid mit Thioharnstoff  $CH_3N + HBr + 4CH_2N_2S$ .  $F$ :  $138^\circ$  (REYNOLDS, *Soc.* 59, 392). —  $CH_3N + HI$ . Tetragonale Blättchen, Würfel oder Tafeln (aus Alkohol + Chloroform) (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 151; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 168). Ist nicht zerfließlich (WAGNER; DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 71, 579). Schmilzt bei ca.  $220^\circ$  (DUNSTAN, GOULD.), zwischen  $260^\circ$  und  $270^\circ$  (WAGNER).  $D$ : 2,235 (WAGNER). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther (WAGNER). Über eine weitere kristallographische Modifikation vgl. WAGNER. —  $2CH_3N + H_2SO_4$ . Zerfließliche Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol (SCHMIDT, *A.* 193, 80; vgl. WURTZ, *A. ch.* [3] 30, 460; *A.* 76, 322). —  $2CH_3N + MoOCl_5 + 2HCl$  s. S. 38. —  $6CH_3N + H_4W_2O_{14} + 6H_2O$ . Farblose Prismen, die sofort nach dem Trocknen ihr Krystallwasser abzugeben beginnen. Leicht löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* 31, 665). — Uranat. Hellgelber gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220). — Nitrit. Farblose, äußerst zerfließliche Krystalle (EULEB, *A.* 330, 287). —  $CH_3N + HNO_3$ . Zerfließliche Prismen (WURTZ, *A. ch.* [3] 30, 460; *A.* 76, 322).  $F$ :  $99-100^\circ$  (FRANCHIMONT, *R.* 2, 338). —  $CH_3N + HVO_3$ . Weiß, färbt sich am Licht oberflächlich dunkel (BAILEY, *Soc.* 45, 692). —  $CH_3N + HVO_3 + H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 232). —  $2CH_3N + 3HVO_3 + H_2O$ . Rote Krystalle (BAILEY). —  $CH_3N + 2HVO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Rote Prismen (DITTE). — Carbonat. Zerfließlich (WURTZ, *A. ch.* [3] 30, 461; *A.* 76, 322).

*Salze des Methylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters*  
(soweit diese in diesem Handbuch an früherer Stelle als Methylamin  
abgehandelt sind).

Verbindung von Methylamin mit Nitromethan  $\text{CH}_3\text{N} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$ . Farblose Krystalle. F:  $-8^\circ$  bis  $-7,5^\circ$  (GIBBS, *Am. Soc.* 28, 1414). — Methylschwefelsaures Salz  $\text{CH}_3\text{N} + \text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . Nadeln oder Schuppen, in Wasser äußerst löslich (KLASON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701; vgl. BURMANN, *Bl.* [3] 35, 801). — Acetat  $\text{CH}_3\text{N} + \text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Farblose Krystalle. F: ca.  $80^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser (GIBBS, *Am. Soc.* 28, 1409). — Saures trimethylessigsaures Salz  $\text{CH}_3\text{N} + 2(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Zerfließliche Nadeln (aus Ligroin). F:  $81^\circ$ .  $\text{Kp}_{750}$ :  $173-175^\circ$  (kort.) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 239). Sehr leicht löslich in Wasser, Äther und Methylalkohol, wenig in Ligroin. — Palmitat  $\text{CH}_3\text{N} + \text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . F:  $62^\circ$ . Leicht löslich in Wasser (GIBBS, *Am. Soc.* 28, 1410). — Oxalat  $2\text{CH}_3\text{N} + \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Säulen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCHMIDT, *A.* 193, 80). — Oxamidsaures Salz  $\text{CH}_3\text{N} + \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus Dimethylviolursäure  $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CO}$  durch Zersetzung mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (WHITELEY, *Soc.* 83, 22). Weiße Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei  $170-178^\circ$  mit geringer Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Succinat  $2\text{CH}_3\text{N} + \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Sehr hygroskopische Masse, die bei  $130^\circ$  sich zu zersetzen beginnt und bei  $150^\circ$  vollkommen geschmolzen ist (GIBBS, *Am. Soc.* 28, 1410). — Verbindung von Methylamin mit  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-aconitsäure-pentamethylester (Bd. II, S. 882)  $\text{CH}_3\text{N} + \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$ . Orangefarbene Blättchen. F:  $111^\circ$  bis  $111,5^\circ$  (ANSCHÜTZ, *A.* 327, 236). — d-Tartrat  $2\text{CH}_3\text{N} + \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Schmilzt bei  $148^\circ$ , wahrscheinlich unter Zersetzung. Ist äußerst hygroskopisch, die wäßr. Lösung kann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure nicht zur Trockne gebracht werden (GIBBS, *Am. Soc.* 28, 1410). — Di-d-tartrat. Tafeln. Schmilzt bei  $170^\circ$ , dabei in Wasser und Methyltartrimid (Syst. No. 3241) zerfallend (LADENBURG, *B.* 29, 2711). — Diracemat. Krystalle (aus Alkohol). F:  $188^\circ$  (WENDE, *B.* 29, 2719). — Bis-Methylamin-salz der Isodinitrosocyanacethydroxamsäure  $2\text{CH}_3\text{N} + \text{NC}:\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ . Gelbe Nadeln (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 469; vgl. WIELAND, HESS, *B.* 42, 1350, 1359).

Methylaminsalze von Säuren, welche in diesem Handbuche später als Methylamin abgehandelt werden, sind bei diesen einzelnen Säuren angeordnet, z. B. Methylamin-pikrat bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

*Additionelle Verbindungen aus Methylamin (bzw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw.*

(Die Salze sind auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33) geordnet.)

$3\text{CH}_3\text{N} + \text{LiCl}$ . B. Aus Methylamin und Lithiumchlorid unterhalb  $40^\circ$  (BONNEFOI, *C. r.* 127, 518). Bildungswärme: + 36,69 Calorien. —  $2\text{CH}_3\text{N} + \text{LiCl}$ . B. Aus Methylamin und Lithiumchlorid zwischen  $40^\circ$  und  $65^\circ$  (Bon., *C. r.* 127, 517). Bildungswärme: + 2588 Calorien. —  $\text{CH}_3\text{N} + \text{LiCl}$ . B. Aus Methylamin und Lithiumchlorid oberhalb +  $65^\circ$  (Bon., *C. r.* 127, 516). Bildungswärme: + 13,82 Calorien. —  $2\text{CH}_3\text{N} + 2\text{HCl} + \text{CuCl}_2$ . Olivengrüne rhombisch-bipyramidale Tafeln (TORSÖE, *J.* 1883, 618; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 344). —  $4\text{CH}_3\text{N} + 2\text{CuCN} + \text{Cu}(\text{CN})_2$ . Grünlicher amorpher Niederschlag oder saftgrüne Tafeln. Verliert bei  $100^\circ$  anscheinend 2 Mol. Methylamin und hinterläßt beim Erhitzen auf  $105-110^\circ$  reines Cuprocyanid (LITERSCHIED, *Ar.* 242, 40). —  $\text{CH}_3\text{N} + \text{AgCl}$ . Krystalle. Zersetzt sich gegen  $65^\circ$  (JARRY, *C. r.* 124, 964; *A. ch.* [7] 17, 376). —  $\text{CH}_3\text{N} + \text{AgBr}$ . Krystalle (*J., A. ch.* [7] 17, 381). —  $\text{CH}_3\text{N} + \text{AgI}$ . Krystalle. Geht bei  $39^\circ$  in (die Verbindung  $\text{CH}_3\text{N} + 2\text{AgI}$  über (*J., A. ch.* [7] 17, 384). —  $\text{CH}_3\text{N} + 2\text{AgI}$ . Amorph (*J., A. ch.* [7] 17, 385). —  $\text{CH}_3\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Monoklin-prismatisch (TORSÖE, *J.* 1883, 618; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 444). —  $\text{CH}_3\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Rhombisch-bipyramidale (TORSÖE, *J.* 1883, 618; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 451) Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (SCHMIDT, *A.* 193, 83). Leitet man in die alkoholisch-ätherische Lösung Chlorwasserstoff ein, so fällt Methylaminhydrochlorid aus (FENNER, TAFEL, *B.* 32, 3228).

$\text{CH}_3\text{N} + \text{MgHPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Verliert beim Trocknen im Vakuum oder bei mäßiger Temperatur neben Wasser auch Amin; ist unbeständiger als das Ammoniummagnesiumphosphat (PORCHER, BRISAC, *Bl.* [3] 29, 587; vgl. FRANÇOIS, *C. r.* 146, 1284; *C.* 1908 II, 850). —  $\text{CH}_3\text{N} + \text{MgHAsO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Ist noch unbeständiger als das entsprechende Phosphat (BRISAC, *Bl.* [3] 29, 591). —  $6\text{CH}_3\text{N} + \text{CdCl}_2$ . B. Aus  $\text{CdCl}_2$  und Methylamin bei  $-11^\circ$  (LANG, *Soc.* 83, 724). Weißes Pulver. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  entsteht die Verbindung  $2\text{CH}_3\text{N} + \text{CdCl}_2$ . —  $2\text{CH}_3\text{N} + \text{CdCl}_2$ . Beginnt bei  $220^\circ$  sich zu zersetzen (LANG, *Soc.* 83, 724). —  $2\text{CH}_3\text{N} + 2\text{HCl} + \text{CdCl}_2$ . Tafelförmige Krystalle (RAGLAND, *Am.* 22, 420). —  $2\text{CH}_3\text{N} + 2\text{HBr} + \text{CdBr}_2$ . Undeutliche tafelförmige Krystalle (*R., Am.* 22,

422). —  $CH_5N + HBr + CdBr_2$ . Prismen. Sehr leicht löslich (R., *Am.* 22, 421). —  $5 CH_5N + HgI_2$ . Farblose Flüssigkeit. Erstarrt bei  $-46^\circ$  zu Krystallen. Beständig in geschlossenen Gefäßen; verliert an der Luft 3 Mol.-Gew. Methylamin unter Bildung der festen Verbindung  $2 CH_5N + HgI_2$  (FRANÇOIS, *C. r.* 142, 1200; *C.* 1906 II, 494). —  $2 CH_5N + 2 HCl + HgCl_2$ . Monoklin-prismatisch (TORSÖE, *J.* 1883, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 345). Zerfließlich. —  $2 CH_5N + HgI_2$ . Prismen von ammoniakalischem Geruch. Verliert in einem Luftstrom 1 Mol.-Gew. Methylamin (FRA., *C. r.* 142, 1201; *C.* 1906 II, 494). —  $2 CH_5N + 2 HCl + HgI_2$ . Farblose Krystalle. F:  $139^\circ$ . Löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Löslich in warmer Essigsäure. Wird durch Wasser zersetzt (FRA., *C. r.* 140, 1698). —  $2 CH_5N + 2 HI + HgI_2$ . Bläßgelbe Tafeln. F:  $221^\circ$ . Unlöslich in Chloroform und absolutem Äther, löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Essigsäure. Wird durch Wasser zersetzt (FRA., *C. r.* 140, 1698). —  $CH_5N + HCl + HgCl_2$ . Trigonal-pseudokubische Rhomboeder (TORSÖE, *J.* 1883, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 370). Sehr leicht löslich (TORSÖE, *Z. Kr.* 8, 249). —  $CH_5N + HgI_2$ . Gelblich weißes Pulver. Geht an der Luft nur sehr langsam in rotes  $HgI_2$  über (FRA., *C. r.* 142, 1201; *C.* 1906 II, 494). —  $CH_5N + HI + HgI_2$ . Gelbe Nadeln. F:  $173^\circ$ . Löslich in absolutem Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Chloroform. Wird durch Hitze und Wasser in seine Komponenten zerlegt (FRA., *C. r.* 140, 1697). —  $CH_5N + HCl + 2 HgCl_2$  (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 66, 466).

$4 CH_5N + ZrCl_4$ . Weißer Niederschlag (MATTHEWS, *Am. Soc.* 20, 826). —  $4 CH_5N + ThCl_4$  (MATTHEWS). —  $CH_5N + HCl + SnCl_4$ . Prismatische Krystalle (COOK, *Am.* 22, 437). —  $CH_5N + HBr + SnBr_4$ . Rote Nadeln (*C.* 1906 II, 442). —  $2 CH_5N + 2 HCl + SnCl_4$ . Ditrigonal-skalenoeidrische (HJORTDAHL, *Z. Kr.* 6, 462; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 492) Tafeln (*C.* 1906 II, 437). Ziemlich löslich in Wasser (H.). —  $2 CH_5N + 2 HBr + SnBr_4$ . Kugelige Aggregate oder sechseckige Platten (*C.* 1906 II, 443). —  $4 CH_5N + PbCl_4$  (MATTHEWS, *Am. Soc.* 20, 827).

$3 CH_5N + 3 HBr + 2 SbBr_3 + 3 H_2O$ . Citronengelbe sechsseitige Blättchen (EPHRAIM, WEINBERG, *B.* 42, 4452). —  $3 CH_5N + 3 HI + 2 SbI_3 + 5 H_2O$ . Im durchfallenden Licht gelblichrote Blättchen. Sehr wenig löslich in Alkohol. Verliert bei längerem Liegen an der Luft Jod. Wird durch Wasser verhältnismäßig langsam zersetzt unter Abscheidung von Antimonoxijodiden (EPHR., WEINB.). —  $CH_5N + HCl + SbCl_3$ . An den Enden abgeschrägte Prismen. Ist an der Luft etwas hygroskopisch, zerfließt aber nicht. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird durch Wasser zersetzt (EPHR., WEINB.). —  $CH_5N + HCl + SbCl_3$ . Kryställchen. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther. Wird durch Wasser allmählich zersetzt (EPHR., WEINB.). —  $5 CH_5N + 5 HI + 3 BiI_3$ . Zinnoberroter krystallinischer Niederschlag. Geht beim Behandeln mit Alkohol zunächst in die Verbindung  $3 CH_5N + 3 HI + 2 BiI_3$  über (KRAUT, HABERLAND, *A.* 210, 312). —  $3 CH_5N + 3 HCl + 2 BiCl_3$ . Nadeln. Wird durch siedendes Wasser unter Abscheidung von Wismutoxychlorid, durch Kalilauge unter Abscheidung von  $Bi_2O_3$  zersetzt. Bildet mit Kaliumjodid gelbe Krystalle (VANINO, HARTL, *Ar.* 244, 218). —  $3 CH_5N + 3 HI + 2 BiI_3$ . Krystallinischer Niederschlag (KR., HAB., *A.* 210, 313).

$2 CH_5N + 2 HBr + SeBr_4$ . Roter krystallinischer Niederschlag (LENHER, *Am. Soc.* 20, 573). —  $2 CH_5N + 2 HCl + TeCl_4$ . Gelbe Platten (LENHER, *Am. Soc.* 22, 138). —  $2 CH_5N + 2 HBr + TeBr_4$ . Stark lichtbrechende rote Krystalle (LEN., *Am. Soc.* 22, 138). —  $5 CH_5N + CrCl_3$ . B. Durch Einw. von Methylamin auf Chromichlorid bei  $-10^\circ$  (LANG, JOLLIFFE, *Am. Soc.* 26, 417). Rote Krystalle. Löslich in Wasser. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Chromhydroxyd. —  $CH_5N + HSCN + Cr(SCN)_3 + 2 NH_3 + H_2O = CH_5N + H[Cr(SCN)_4(NH_2)_2] + H_2O$ . B. Aus dem Salz  $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_2)_2] + H_2O$  und Methylaminhydrochlorid (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 356). Rote Nadeln. —  $2 CH_5N + 2 HCl + MoOCl_5$ . Grüne Krystalle (NORDENSKJÖLD, *B.* 34, 1574).

$4 CH_5N + 4 HCN + Fe(CN)_2$ . Gelbe tetragonale Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1886, 512; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 323). —  $3 CH_5N + 3 HNO_3 + Co(NO_2)_3 = (CH_3 \cdot NH_2)_3[Co(NO_2)_3]$ . Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich ohne bestimmten Schmelzpunkt (CUNNINGHAM, PERKIN, *Soc.* 95, 1564).

$2 CH_5N + 2 HCl + RuCl_4 = (CH_3 \cdot NH_2)_2 RuCl_4$ . B. Aus Methylaminhydrochlorid und  $RuCl_3$  beim Leiten von Chlor über die wäßr. Lösung (GUTBIER, ZWICKER, *B.* 40, 692). Dunkelgrünlichbraune sechseckige Blättchen. —  $2 CH_5N + 2 HBr + RuBr_4 = (CH_3 \cdot NH_2)_2 RuBr_4$ . Schwarze Blättchen (GUTB., Zw.). —  $4 CH_5N + 4 HCl + RhCl_3$ . Dunkelgranatrote Prismen (VINCENT, *J. pr.* [2] 33, 208). —  $2 CH_5N + PdCl_2 = Pd(CH_3 \cdot NH_2)_2 Cl_2$ . Hellgelbe Krystalle (GUTBIER, KRELL, *B.* 39, 1294). —  $4 CH_5N + 2 PdCl_2 = Pd(CH_3 \cdot NH_2)_4 Cl_2 + PdCl_2$ . Rosenrote Nadelchen (GUTB., K.). —  $2 CH_5N + PdCl_2 + H_2O$  (?) (LEA, *J.* 1862, 328). —  $2 CH_5N + 2 HCl + PdCl_2$ . Rotbraune Blättchen (GUTB., K., *B.* 39, 1298; LEA, *J.* 1862, 328). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LEA). —  $2 CH_5N + PdBr_2 = Pd(CH_3 \cdot NH_2)_2 Br_2$ . Dunkelgelbe Krystalle (GUTB., K., *B.* 39, 1295). —  $4 CH_5N + 2 PdBr_2 = Pd(CH_3 \cdot NH_2)_4 Br_2 + PdBr_2$ . Rosenrote Nadelchen (GUTB., K., *B.* 39, 1294). —  $2 CH_5N + 2 HBr + PdBr_2$ . Grünschillernde Blättchen, die beim Zerreiben rot werden (GUTB., K.,

**B. 39, 1298).** —  $2\text{CH}_5\text{N} + \text{PdI}_2$ . Bräunlichgelbe Krystalle (GUTB., K., **B. 39, 1296**). —  $2\text{CH}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PdCl}_4$ . Ziegelrote Blättchen und Nadeln (GUTBIER, WOERNLE, **B. 39, 4138**). —  $2\text{CH}_5\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PdBr}_4$ . Grüne Nadeln; schwer löslich (GUTB., W.).  
 $2\text{CH}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{OsCl}_4 = (\text{CH}_3\cdot\text{NH}_3)_2\text{OsCl}_6$ . **B.** Durch Einwirkung von siedender konzentrierter Salzsäure auf das Oxalat  $(\text{CH}_3\cdot\text{NH}_3)_2[\text{OsO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (s. u.) (WINTREBERT, *A. ch.* [7] **28, 122**). Hellrote ditrigonal-skalenoedrische (DUFET, *A. ch.* [7] **28, 123**; *Z. Kr.* **41, 176**; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1, 492**) Rhomboeder. —  $2\text{CH}_5\text{N} + (\text{H}_2\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{CO})_2\text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . **B.** Aus Silberosmyloxalat  $\text{Ag}_2[\text{OsO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (Bd. II, S. 530) und Methylaminhydrochlorid (WINTREBERT, *A. ch.* [7] **8, 84**). Braune Nadeln. Wird bei  $90^\circ$  wasserfrei. —  $2\text{CH}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{IrCl}_4 = (\text{CH}_3\cdot\text{NH}_3)_2\text{IrCl}_6$ . Dunkelrotbraune hexagonale (LENK, *Ph. Ch.* **69, 306**) Platten und Tafeln (aus  $10\%$ iger Salzsäure) (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69, 309**; GUTB., RIESS, **B. 42, 4772**; VINCENT, *Bl.* [2] **43, 154**). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absoluten Alkohol (GUTB., L.). —  $2\text{CH}_5\text{N} + 2\text{HBr} + \text{IrBr}_4 = (\text{CH}_3\cdot\text{NH}_3)_2\text{IrBr}_6$ . Dunkelblaue Krystalle (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure. Empfindlich gegen Belichtung (GUTBIER, RIESS, **B. 42, 4774**). —  $4\text{CH}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$ . **B.** Aus der Verbindung  $2\text{CH}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$  (s. u.) beim Erhitzen mit überschüssigem Methylamin (WURTZ, *A. ch.* [3] **30, 463**; **A. 76, 323**; vgl. auch JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33, 531**). Aus Kaliumplatochlorid  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und Methylamin in wäßr. Lösung (TSCHUGAJEW, **B. 40, 176**; vgl. JÖRGENSEN). Krystalle. In Alkohol weniger löslich als in Wasser (W.). Entwickelt bei  $160^\circ$  Methylamin (W.). Gibt mit Kaliumplatochlorid  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  die Verbindung  $2\text{CH}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$  (TSCHUGAJEW). —  $2\text{CH}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$ . **B.** Aus Platochlorid  $\text{PtCl}_2$  und konz. Methylaminlösung (WURTZ, *A. ch.* [3] **30, 462**; **A. 76, 323**; vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33, 530**). Aus Kaliumplatochlorid und Methylaminlösung (JÖRGENSEN; vgl. dagegen TSCHUGAJEW, **B. 40, 177**). Aus der Verbindung  $4\text{CH}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$  durch Kaliumplatochlorid  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (TSCHUGAJEW). Grünes Pulver. Krystallisiert aus heißer, sehr verdünnter Salzsäure in langen, dünnen graugrünen Nadeln (JÖRGENSEN). Unlöslich in Wasser (W.). —  $2\text{CH}_5\text{N} + \text{PtBr}_2$ . **B.** Man engt die Lösung des Salzes  $2\text{CH}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$  in wäßr. Methylamin ein und dampft dann wiederholt mit konz. Bromwasserstoffsäure ab (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33, 531**). Gelbe kurze Prismen. Schwer löslich in siedendem Wasser und in Alkohol. —  $2\text{CH}_5\text{N} + 2\text{HCN} + \text{Pt}(\text{CN})_2$ . Vgl. darüber DEBUS, **A. 128, 205**. —  $4\text{CH}_5\text{N} + \text{PtCl}_4$ . **B.** Man übersättigt das alkalische Filtrat, das bei der Darstellung der Verbindung  $\text{PtCl}_2 + 2\text{CH}_5\text{N}$  aus  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und wäßr. Methylamin zurückbleibt, mit Salzsäure und läßt längere Zeit an der Luft stehen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33, 531**). Gelbe Tafeln. —  $2\text{CH}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 = (\text{CH}_3\cdot\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_6$ . Goldgelbe ditrigonal-skalenoedrische (LÜDECKE, *J. 1880, 511*; RIES, *Z. Kr.* **36, 324**; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1, 492**) Tafeln. **D.** 2,510 (RIES). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei  $13,5^\circ$  1,97 Tle.; unlöslich in absolutem Alkohol und Äther (SCHMIDT, **A. 183, 81**). —  $2\text{CH}_5\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PtBr}_4 = (\text{CH}_3\cdot\text{NH}_3)_2\text{PtBr}_6$ . Zinnoberrote (MALY, HINTEREGGER, *M.* **3, 89**) bis hellbraune (GUTBIER, BAURIEDEL, **B. 42, 4246**) ditrigonal-skalenoedrische (RIES, vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1, 493**; LENK, **B. 42, 4245**) Krystalle.

### Funktionelle Derivate des Methylamins.

#### a) Methylderivate des Methylamins.

•Dimethylamin  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ . **V.** In der Heringslake (BOCKLISCH, **B. 18, 1924**). In schwedischen „Gärfischen“ (MÖRNER, *H.* **22, 517**). CHARITSCHKOW (*Ж.* **38, 1277**; *C.* **1907 I, 1219**) fand Dimethylamin in einem Regenwasser.

**B.** Aus Methyljodid und alkoholischem Ammoniak, neben den Hydrojodiden des Methylamins und Trimethylamins, Tetramethylammoniumjodid und Ammoniumjodid (A. W. HOFMANN, *Proceedings of the Royal Society of London* **12, 382**; *J. 1862, 329*). Neben Methylamin bei der Einw. von Methylalkohol auf Phospham  $\text{PHN}_2$  bei  $225-250^\circ$  (VIDAL, *C.* **1897 II, 517**; *D. R. P.* **64346**; *Frdl.* **3, 13**). Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in siedenden Salicylsäuremethylester (TINGLE, *Am.* **24, 278**). Bei der elektrochemischen Reduktion von Hexamethylentetramin in verdünnter Schwefelsäure oder in Ammoniumdisulfatlösung bei  $12-18^\circ$  (KNUDSEN, **B. 42, 3998**; *D. R. P.* **143197**; *C.* **1903 II, 271**; vgl. Höchster Farbwerke, *D. R. P.* **148054**; *C.* **1904 I, 134**), glatter in  $37\%$ iger salzsaurer Lösung unter Zusatz von  $40\%$ iger Formaldehydlösung (BOEHRINGER & SÖHNE, *D. R. P.* **175071**; *C.* **1906 II, 1539**). Bei der elektrochemischen Reduktion eines äquimolekularen Gemisches von Methylamin und Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung, neben viel Trimethylamin (KNU., **B. 42, 3997, 4000**). Bei der Reduktion eines Gemisches von Formaldehyd und Methylamin durch Zinkstaub und Salzsäure (Höchster Farbwerke, *D. R. P.* **73812**; *Frdl.* **3, 15**). Als Hauptprodukt bei der direkten Hydrierung von Methylcarbylamin in Gegenwart von Nickel bei  $160^\circ$ , neben etwas Ammoniak, Äthylamin und Diäthylamin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144, 955**; *Bl.* [4] **1, 613**; *A. ch.* [8] **16, 94**). Durch Spaltung von Benzolsulfonsäuredimethylamid  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  beim Erwärmen mit Chlorsulfonsäure (W. MARCKWALD, v. DROSTE-HÜELSHOFF,



D. R. P. 105870; *C.* 1900 I, 524). Durch Kochen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit Natronlauge (BAEYER, CARO, *B.* 7, 964) (vgl. Darstellung). Beim Kochen von 2,4-Dinitro-dimethylanilin mit Kalilauge (MERTENS, *B.* 10, 995; vgl. BEHREND, A. 222, 119). — Bei der trocknen Destillation der Rübenzuckermelassenachlemppe (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 298, 316). — Bei der Fäulnis von Fischen (BOCKLISCH, *B.* 18, 87), von Leim und von Hefe (BRIEGER, Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 54, 55; vgl.: MÜLLER, *J.* 1857, 402; *J. pr.* [1] 70, 67; HESSE, *J. pr.* [1] 71, 481; *J.* 1857, 403).

*Darst.* In einem 6–7 Liter fassenden Kolben erhitzt man eine Lösung von 100 g NaOH in 4 Liter Wasser fast zum Sieden und fügt auf einmal 75 g gepulvertes salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin und einige Zinkspäne (zur Erleichterung des Siedens) hinzu; der Kolben ist mit einem aufgesetzten Kühler versehen, an dessen oberem Ende sich ein Pflügersches U-Rohr mit 75–100 ccm konz. Salzsäure befindet; das dort aufgefangene Dimethylamin wird durch NaOH in Freiheit gesetzt und nochmals in Salzsäure geleitet. (Die Ausbeute an salzsaurem Salz ist fast theoretisch.) Man mengt das salzsaure Salz in einem einseitig geschlossenen Rohr mit ungelöschtem Kalkpulver und destilliert über vorgelegte Kalkstücke aus einem Verbrennungs-Ofen in eine eisgekühlte Vorlage (MENSCHUTKIN, *J.* 30, 244; *C.* 1898 II, 478; vgl. auch NORRIS, LAWS, *Am.* 20, 54). Nach GÖTSCHMANN (*A.* 197, 27) und VOERKELIUS (*Ch. Z.* 33, 1091) ist das so dargestellte Dimethylamin nicht frei von Ammoniak. Befreiung des Dimethylamins von Ammoniak durch Behandlung mit Quecksilberoxyd: FRANÇOIS, *C. r.* 144, 567; vgl. auch bei Methylamin, S. 33. Um salzsaures Dimethylamin von beigemengtem Salmiak zu befreien, behandelt man es mit Chloroform, in welchem Salmiak unlöslich ist (BEHREND, A. 222, 119). — Über die Darstellung durch Methylierung von Ammoniak und die dabei erforderliche Trennung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. S. 44.

Dimethylamin ist eine Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Bleibt bei  $-75^{\circ}$  und 10 mm Druck flüssig (A. W. HOFMANN, *B.* 22, 701).  $K_{p, 760}$ :  $7,2-7,3^{\circ}$  (Ho.).  $D_{4}^{20}$ : 0,6865 (Ho.). — Leicht löslich in Wasser (Ho., *Proceedings of the Royal Society of London* 12, 382). Wärmetönung beim Lösen des gasförmigen Dimethylamins in Wasser: BONNEFOI, *A. ch.* [7] 23, 368. — Bildungswärme von flüssigem Dimethylamin: + 11,9 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [8] 10, 414). Molekulare Verbrennungswärme von gasförmigem Dimethylamin bei konstantem Druck: 420,46 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 348; Thermochem. Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 135), 426,0 Cal. (MÜLLER, *Bl.* [2] 44, 609). Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Dimethylamin bei konstantem Druck: 418,2 Cal. (LEMOULT, *C. r.* 143, 748; *A. ch.* [8] 10, 414). Kritische Temperatur, kritischer Druck: VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1896, 202. — Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^{\circ}$ :  $7,4 \times 10^{-4}$  (BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 297; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 363). Affinitätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: HANTZSCH, SEBALD, *Ph. Ch.* 30, 297. Wärmetönung bei der Neutralisation durch HCl und durch  $CO_2$ : MÜLLER, *Bl.* [2] 43, 215. Dimethylamin vermag bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol.-Gew. trocknen Chlorwasserstoff zu binden (KAUFLEDER, KUNZ, *B.* 42, 388).

Dimethylamin zerfällt bei  $820-1120^{\circ}$  unter Bildung von Cyanwasserstoff, Methan und Wasserstoff (VOERKELIUS, *Ch. Z.* 33, 1091; vgl. MÜLLER, *Bl.* [2] 45, 439), bei Verdünnung mit über 50% Wasser unter Bildung von Ammoniak und Methan (VOERKELIUS). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Dimethylamin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 776. Bei der Elektrolyse der Dimethylaminsalze unter Verwendung einer Quecksilberkathode bildet sich ein Amalgam, das sich unter Bildung von Methylamin zersetzt (CROTONO, *Z. El. Ch.* 7, 648). — Die Oxydation des Dimethylamins mit Hydroperoxyd in wäBr. Lösung liefert salpetrige Säure, Formaldehyd und Ameisensäure, aber anscheinend kein Dimethylhydroxylamin (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 1009). Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 269; vgl. VORLÄNDER, A. 345, 256, 257. — Dimethylamin nimmt bei  $0^{\circ}$  2 Atome Brom auf (REMSEN, NORRIS, *Am.* 18, 94). Brom, in eine wäBr. Dimethylaminlösung eingetragen, wirkt zunächst nach der Gleichung:  $2(CH_3)_2NH + Br_2 + H_2O = (CH_3)_2NH \cdot HOBr + (CH_3)_2NH \cdot HBr$ ; durch überschüssiges Brom wird N-Bromdimethylamindibromid  $(CH_3)_2NBr_2 + 2H_2O$  (S. 83) gefällt (RASCHIG, *B.* 18, 2250). Dimethylamin verbindet sich mit Sulfurylchlorid in Chloroform zu Tetramethylsulfamid  $[(CH_3)_2N]_2SO_2$ ; beim Erwärmen von salzsaurem Dimethylamin mit  $SO_2Cl_2$  entsteht Dimethylsulfamidsäurechlorid  $(CH_3)_2N \cdot SO_2Cl$  (BEHREND, A. 222, 119, 121). Durch Erwärmen von salzsaurem Dimethylamin mit Alkalinitrit in schwach angesäuertem wäBr. Lösung entsteht Dimethylnitrosamin  $(CH_3)_2N(NO)$  (E. FISCHER, *B.* 8, 1588). Behandelt man das Nitrat des Dimethylamins bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid, so entsteht Dimethylnitramin  $(CH_3)_2N \cdot NO_2$  (BAMBERGER, *B.* 28, 402; BAMB., KIRPAL, *B.* 28, 537). Bindung von  $CO_2$  durch Dimethylamin in Gegenwart von Kalkmilch: STEGFRIED, NEUMANN, *H.* 54, 434. — Dimethylamin bildet mit NESSLERS Reagens einen weißen

Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser löst (DELÉFINE, *A. ch.* [7] 8, 459; vgl. indessen CHARITSCHKOW, *Jk.* 39, 230; *C.* 1907 I, 1730). Über die Fällung verschiedener Metallsalzlösungen durch Dimethylamin vgl.: VINCENT, *Bl.* [2] 33, 156.

Bringt man wasserfreies Dimethylamin und Methylchlorid in der Kälte unter Druck zusammen, so entstehen salzsaures Dimethylamin und Tetramethylammoniumchlorid (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] 45, 502). — Dimethylamin gibt mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in wäbr. Lösung Dimethylaminomethanol  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (HENRY, *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* [3] 28, 366; *B.* 26 Ref., 852), mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Formaldehyd Tetramethylmethyldiamin  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{CH}_2$  (H., *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* [3] 28, 203; *B.* 26 Ref., 934). Gibt mit Formaldehyd und Cyanwasserstoff in wäbr. Lösung (H., DEWAELE, *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* 1904, 752; *C.* 1904 II, 945) oder mit Glykolsäure-nitril (H., D., *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* 1904, 905; *C.* 1904 II, 1377; H., *R.* 24, 173) Dimethylamino-acetonitril. Verbindet sich mit Aceton zu Dimethyldiacetonamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  (Syst. No. 358) (GÖTSCHMANN, *A.* 197, 27). — Geschwindigkeit der Amidbildung mit verschiedenen Säuren: MENSCHUTKIN, KRIEGER, DETRICH, *Jk.* 35, 103; *C.* 1903 I, 1121. Dimethylamin liefert mit Phosgen in Benzol je nach den Bedingungen Tetramethylharnstoff oder Dimethylcarbamidsäurechlorid  $\text{ClOC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  (MICHLE, ESCHERICH, *B.* 12, 1162; FRANCHIMONT, *R.* 3, 226 Anm.; Fr., ROUFFAER, *R.* 13, 333). Beim Leiten von Phosgen in geschmolzenes Dimethylaminhydrochlorid entsteht Dimethyl-carbamidsäurechlorid (HANTZSCH, SAUER, *A.* 299, 85). Dimethylamin gibt in wäbr. Lösung mit Natronlauge und Chloracetyl-cyanessigsäureäthylester  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -dimethylamino-acetessigsäureäthylester (BENARY, *B.* 41, 2409). — Vereinigt sich in Gegenwart von etwas Wasser mit Äthylnoxyd schnell zu Dimethylaminoäthanol  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ; daneben entsteht in geringer Menge eine Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (?) [Kp: 150–200°] und eine Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (?) [Kp<sub>230</sub>: 200–230°]; bei Ausschluß von Wasser erfolgt die Bildung von Dimethylaminoäthanol erst bei 40-stündigem Erhitzen auf 150° (KNORR, MATTHES, *B.* 34, 3483).

Mikrochemische Reaktionen des Dimethylamins: BOLLAND, *M.* 29, 970. Prüfung von Dimethylamin auf Ammoniak und Bestimmung desselben: FRANÇOIS, *C. r.* 144, 857. — Trennung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. S. 44.

Hydrate des Dimethylamins:  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Flüssigkeit.  $D^{20}$ : 0,8126 (HENRY, *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* [3] 27, 451; *B.* 27 Ref., 579). —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 7\text{H}_2\text{O}$ . Erstarrungspunkt: –16,85° (PICKERING, *Soc.* 63, 150).

Salze des Dimethylamins mit anorganischen Säuren:  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HCl} = (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  (Dimethylammoniumchlorid). Rhombische (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 157) Nadeln und Tafeln (aus absolutem Alkohol). Über weitere kristallographische Modifikationen vgl.: WAG. F: 170,5° (WAG.), 171° (DELÉFINE, *A. ch.* [7] 8, 459). Sehr zerfließlich (WAG.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol (DEL.) und Chloroform (WAG.; BEHREND, *A.* 202, 119); unlöslich in Äther (WAG.). 100 Tle. Wasser lösen 208 Tle. Salz (HANTZSCH, *C.* 1902 II, 922); 100 g Chloroform lösen bei 19° 27 g (H., *B.* 38, 1045; *C.* 1902 II, 922). Molekulargröße in Chloroform: H., *B.* 38, 1045. Verteilung zwischen Wasser und Chloroform: HERZ, LEWY, *C.* 1906 I, 1728. Leitvermögen und Molekulargewicht in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 39, 526, 574. Dimethylammoniumchlorid wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen gelbgrün gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* 36, 1979). —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HCl} + \text{Br}$ . *B.* Aus Dimethylammoniumchlorid in Salzsäure oder Chloroform durch Brom (NORRIS, LAWS, *Am.* 20, 54). Aus der Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HBr} + \text{Br}$  (s. u.) durch Chlor (N., L.). Niederschlag. —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HCl} + \text{I}$ . Dunkelrote Nadeln. F: 100°. Löst sich in Wasser unter Jodabscheidung. Bei der Einw. von Chlor entsteht die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HCl} + \text{Cl}_2 + \text{I}$  (?) (N., L.). —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HBr}$  (RASCHIG, *B.* 18, 2249). Monoklin-prismatische (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 158; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 188) Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 133,5° (W.). D: 1,608 (W.). Zerfließlich; löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther (W.). —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HBr} + \text{Br}$ . *B.* Durch Behandlung von 10 g Dimethylammoniumbromid mit 8 g Brom, Lösen der Masse in Alkohol und Fällung mit Äther (N., L., *Am.* 20, 55). Gelbe Nadeln. F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Chloroform, unlöslich in Äther. —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HBr} + \text{I}$ . Dunkelrote Krystalle. F: 98–99° (N., L.). —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HI}$ . Monoklin-sphenoidische Krystalle (aus Wasser); D: 2,025 (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 159; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 188). F: 155° (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* 42, 1921), 152,5° (WA.), 147° (KAUFLEB, JUNG, *B.* 42, 2486). Löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther (WA.). —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HI} + \text{I}$ . *B.* Durch Einleiten von trockenem Dimethylamin in eine ätherische Jodlösung (NORRIS, LAWS, *Am.* 20, 57). Dunkles Öl. Gibt in saurer Lösung 1 At.-Gew. Jod

ab. —  $C_2H_7N + HI + I_2$ . B. Aus dem in Jodwasserstoffsäure gelösten Dimethylammoniumjodid durch Einw. von Jod (N., L., *Am.* 20, 56). Nadeln von dunkelblauem Stahlglanz (aus Essigester + Benzol). F:  $97^\circ$ . Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Wird von Wasser in Dimethylammoniumjodid und Jod gespalten. —  $C_2H_7N + HCl + SeO_2$  s. S. 43. —  $2C_2H_7N + 2HCl + MoOCl_2$  s. S. 43. —  $10C_2H_7N + H_{10}W_{12}O_{41} + 13H_2O$ . Farblose abgestumpfte Oktaeder. Leicht löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* 31, 665). — Uranat. Hellkanariengelber gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220). —  $C_2H_7N + HNO_3$ . Sehr zerfließliche Nadeln oder Prismen (aus absolutem Alkohol). F:  $73-74^\circ$  (FRANCHIMONT, *R.* 2, 338). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol (Fr.). Dimethylammoniumnitrat von schwach saurer Reaktion (erhalten durch Verdampfen der wäßr. Lösung) liefert bei  $170^\circ$  Dimethylnitrosamin,  $CO_2$  und etwas Ameisensäure; das in einer Dimethylamin-Atmosphäre aufbewahrte Salz explodiert bei  $170^\circ$  (VAN ROMBURGH, *R.* 5, 247). —  $C_2H_7N + HVO_3$ . Gelbliche, etwas zerfließliche Krystalle (BAILEY, *Soc.* 45, 693). —  $4C_2H_7N + 4HVO_3 + V_2O_5 + 4H_2O$ . Rote Krystalle (BAL.).

Salze des Dimethylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters (soweit diese in diesem Handbuch an früherer Stelle als Dimethylamin abgehandelt sind): Verbindung von Dimethylamin mit Nitromalonsäuredimethylester  $C_7H_{11}O_6N_2 = (CH_3)_2NH + O_2N \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Bromnitromalonsäuredimethylester und Dimethylamin, neben Bromdimethylamin (WILLSTÄTTER, HOTTENBOTH, *B.* 37, 1783). Kleine Prismen (aus Alkohol). F:  $150^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. — Dimethylammoniumrhodanid. Sehr zerfließlich (SALKOWSKI, *B.* 26, 2505). F:  $114^\circ$  (SAL.). Lagert sich bei mehrstündigem Erhitzen auf  $130^\circ$  in N.N-Dimethyl-thioharnstoff um (SAL.). Dieses Salz in unreinem Zustand hatten vermutlich auch SPICA und CARRARA (*G.* 21 I, 422) in Händen; vgl. SAL.; WALLACH, *B.* 32, 1874. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Additionelle Verbindungen aus Dimethylamin (bzw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw.  $3C_2H_7N + 3HCl + CuCl_2$ . Bräunlichgelbe zerfließliche Tafeln (TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 252). —  $2C_2H_7N + 2HCl + CuCl_2$ . Zerfließliche, gelbbraune, rhombische (?) Krystalle (T., *Z. Kr.* 8, 252; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 346). —  $C_2H_7N + HCl + CuCl_2$ . Braunschwarze, an feuchter Luft zerfließliche, monoklin-prismatische (T.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 365) Krystalle. —  $4C_2H_7N + Cu(CN)_2 + 2CuCN = [Cu''(C_2H_7N)_4][Cu(CN)_2]_2$  (?). B. Man versetzt eine 10%ige Kupfersulfatlösung mit so viel Kaliumcyanidlösung, daß der anfangs entstehende Niederschlag gerade wieder gelöst ist, und darauf mit Dimethylamin (LITTELSCHIED, *Ar.* 242, 41). Hellgrüner amorpher Niederschlag. —  $C_2H_7N + HCl + AuCl_3$  (A. W. HOFMANN, *Proceedings of the Royal Society of London* 12, 383; *J.* 1862, 329). Gelbe monoklin-prismatische (HJORTDAHL, *Z. Kr.* 6, 465; TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 250; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 446) Tafeln. Luftbeständig; wird beim Lösen in warmem Wasser teilweise zersetzt (T.).

$2C_2H_7N + 2HBr + CdBr_2$ . Tafelförmige Krystalle (RAGLAND, *Am.* 22, 426). —  $3C_2H_7N + 3HCl + 2CdCl_2$ . Prismen (R.). —  $C_2H_7N + HCl + CdCl_2$ . Prismen. Schmilzt bei  $261-262^\circ$  unter Zersetzung (R.). —  $C_2H_7N + HBr + CdBr_2$ . Prismen (R.). —  $C_2H_7N + HI + CdI_2$ . Tafelförmige Krystalle (R.). —  $C_2H_7N + HCl + 2CdCl_2 + 2H_2O$ . Durchsichtige Krystalle. Wird bei  $110^\circ$  wasserfrei (R.). —  $C_2H_7N + HBr + 4CdBr_2$ . Kurze dicke Krystalle (R.). —  $2C_2H_7N + 2HCl + HgCl_2$ . Monoklin-prismatische (TOPSÖE, *J.* 1893, 618; *Z. Kr.* 8, 253; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 346) Krystalle. Etwas zerfließlich. —  $C_2H_7N + HgCl_2$ . Blättchen. F:  $172^\circ$  (HOFMANN, MARRBURG, *A.* 305, 202). —  $C_2H_7N + HCl + HgCl_2$ . B. Aus der Verbindung  $C_2H_7N + HCl + 2HgCl_2$  durch Behandeln mit Äther (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 66, 467, 468). F:  $197-198^\circ$  (MÖRNER, *H.* 22, 520). —  $C_2H_7N + HCl + 2HgCl_2$ . B. Aus der Verbindung  $C_2H_7N + HCl + 3HgCl_2$  oder  $C_2H_7N + HCl + 3HgCl_2 + H_2O$  durch Ausschütteln mit Äther (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 66, 467). Durch langsames Abkühlen einer heißen Lösung der Komponenten (TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 253). Monoklin-prismatische (T., *Z. Kr.* 8, 253; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 386) Krystalle. Unveränderlich an der Luft (T.). F:  $233^\circ$  (MÖRNER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser, von dem es unter Abscheidung des Salzes  $C_2H_7N + HCl + 3HgCl_2 + H_2O$  zersetzt wird (T.). Geht beim Behandeln mit Äther in das Salz  $C_2H_7N + HCl + HgCl_2$  über (STR.). —  $C_2H_7N + HCl + 3HgCl_2$ . Gibt an Äther 1 Mol.-Gew.  $HgCl_2$  ab (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 66, 467). —  $C_2H_7N + HCl + 3HgCl_2 + H_2O$ . Triklin-pinakoidale (T., *Z. Kr.* 8, 254; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 390) Krystalle. Schwer löslich in Wasser (T.). Geht durch Behandlung mit Äther in das Salz  $C_2H_7N + HCl + 2HgCl_2$  über (STR.).

$2C_2H_7N + SiF_4$ . Unbeständiges Pulver (COMEX, JACKSON, *Am.* 10, 177). —  $3C_2H_7N + 2SiF_4$ . Zerfließliches Pulver, sublimierbar (C., J.). —  $C_2H_7N + HCl + SnCl_4$ . Nadeln (COOK, *Am.* 22, 438). —  $C_2H_7N + HBr + SnBr_4$ . Weiße Schuppen oder Federn (COOK, *Am.* 22, 443). —  $2C_2H_7N + 2HCl + SnCl_4$ . Rhombisch-bipyramidale (pseudotetragonale) (HJORTDAHL, *J.* 1892, 474; RIES, *Z. Kr.* 36, 332; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 502) Tafeln. D $^{10}$ : 1,850 (RIES). —  $2C_2H_7N + 2HBr + SnBr_4$ . Prismen (COOK, *Am.* 22, 444).

$5 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 5 \text{HI} + 3 \text{BiI}_3$ . Zinnoberrot (KRAUT, SCHLÖSSER, A. 210, 314). —  $3 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 3 \text{HI} + 2 \text{BiI}_3$ . Zinnoberroter mikrokristallinischer Niederschlag (KR., SCHL.).

$3 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 3 \text{HBr} + \text{SeBr}_4 + \text{Br}_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Selentetrabromid und 6 Mol.-Gew. Dimethylammoniumbromid in konz. Bromwasserstoffsäure durch Zusatz von Brom (NORRIS, Am. 20, 507). Braune Prismen. —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HBr} + \text{SeBr}_4$ . Rote Krystalle (LENHER, Am. Soc. 20, 574). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HBr} + \text{SeBr}_4 + \text{Br}_2$ . Dunkelrote Nadeln (N., Am. 20, 507). —  $3 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 3 \text{HCl} + 2 \text{SeOCl}_2$ . Zerfließliche Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (N., Am. 20, 502). —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HCl} + \text{SeO}_2$ . Dicke Prismen. Sehr leicht löslich (N., Am. 20, 503). —  $3 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 3 \text{HBr} + 2 \text{SeBr}_4 + \text{SeBr}$ . Dunkelbraune Krystalle (N., Am. 20, 504). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HCl} + \text{TeCl}_4$ . Hellgelbe dicke Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in wenig Wasser, wird von viel Wasser zersetzt (N., MOMMERS, Am. 23, 491). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HBr} + \text{TeBr}_4$ . Krystalle (aus Wasser). Wird durch viel Wasser zersetzt (N., M.). —  $3 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 3 \text{HCl} + \text{TeCl}_4 + 2 \text{TeOCl}_2$ . Grünlichgelbe dicke Prismen (N., M.). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HCl} + \text{TeCl}_4 + \text{TeOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Fast farblose, kompakte Krystalle (N., M.). —  $4 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 4 \text{HCl} + 3 \text{TeCl}_4 + 2 \text{TeOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Dicke gelbe Säulen (N., M.). —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{HSCN} + \text{Cr}(\text{SCN})_3 + 2 \text{NH}_3 = [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ . B. Aus dem Salz  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$  +  $\text{H}_2\text{O}$  und Dimethylammoniumchlorid (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 45, 357). Rote Prismen (aus heißem Alkohol). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HCl} + \text{MoOCl}_3$ . Grüne Krystalle (NORDENSKJÖLD, B. 34, 1574).

$2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HCl} + \text{RuCl}_4 = [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{RuCl}_6$ . B. Aus Dimethylammoniumchlorid und  $\text{RuCl}_3$  beim Leiten von Chlor über die wäßr. Lösung (GUTBIER, ZWICKER, B. 40, 692). Tiefschwarzgrüne Nadeln. —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HBr} + \text{RuBr}_4 = [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{RuBr}_6$ . Blauschwarze Nadeln (G., Zw.). —  $3 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 3 \text{HCl} + \text{RhCl}_3 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Dunkelrote rhombisch-bipyramidale (FRIEDEL, Bl. [2] 44, 514; vgl. Groth, Ch. Kr. I, 425) Prismen (VINCENT, J. pr. [2] 33, 208). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{PdCl}_2 = \text{Pd}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{Cl}_2$ . Gelbe Krystalle (GUTBIER, KRELL, B. 39, 1297). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{PdBr}_2 = \text{Pd}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{Br}_2$ . Dunkelgelbe Krystalle (G., K.).

$2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HCl} + \text{IrCl}_4 = [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{IrCl}_6$ . Braunrote rhombisch-bipyramidale (pseudotetragonale) (FRIEDEL, Bl. [2] 43, 154; LENK, Ph. Ch. 69, 309; vgl. RIES, Z. Kr. 36, 333; Groth, Ch. Kr. I, 503) Krystalle (aus verdünnter Salzsäure) (GUTBIER, RIES, B. 42, 4772; VINCENT, Bl. [2] 43, 154). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absolutem Alkohol (GU., LINDNER, Ph. Ch. 69, 309). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HBr} + \text{IrBr}_4 = [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{IrBr}_6$ . Dunkelblaue Nadeln (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Empfindlich gegen Belichtung. Löslich in Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure (GU., RIES, B. 42, 4775). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{PtCl}_2 = \text{Pt}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{Cl}_2$ . B. Aus  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und Dimethylamin in Wasser (KOEFOED; vgl. JÖRGENSEN, Z. a. Ch. 43, 378). Sechseckige gelbe Tafeln. —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4 = [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{PtCl}_6$ . Ist dimorph. Die 1. Modifikation entsteht gewöhnlich in wäßr. Lösung; orangefarbene rhombisch-bipyramidale (pseudotetragonale) Krystalle (LÜDECKE, J. 1880, 512; TOPSÖE, J. 1883, 618; NEGRI, G. 22 II, 519; vgl. RIES, Z. Kr. 36, 330; Groth, Ch. Kr. I, 504); krystallisiert in prachtvollen, sehr langen Nadeln (A. W. HOFMANN, Proceedings of the Royal Society of London 12, 383; J. 1862, 329); D: 2,27 (LE BEL, C. r. 116, 513). Die 2. Modifikation entsteht, wenn in der Lösung ein Überschuß von Dimethylammoniumchlorid vorhanden ist (VINCENT; vgl. HJORTDAHL, Z. Kr. 6, 463), ferner aus wäßr. Lösung unterhalb  $0^\circ$  oder in Gegenwart der Chloroplatinate des Diisobutylamins oder Trimethylamins (LE BEL); rhombisch-bipyramidale (HJORTDAHL; NEGRI; vgl. RIES, Z. Kr. 36, 331; Groth, Ch. Kr. I, 503) orangefarbene Krystalle. D: 2,12 (LE BEL). Im trocknen Zustande beständig bis  $100^\circ$ ; wandelt sich in Lösung etwa oberhalb  $10^\circ$  in die 1. Modifikation um (LE BEL). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HBr} + \text{PtBr}_4 = [(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{PtBr}_6$ . Tiefrote rhombisch-bipyramidale (HJORTDAHL, Z. Kr. 6, 463; TOPSÖE, Z. Kr. 8, 250; LENK, B. 42, 4247; vgl. Groth, Ch. Kr. I, 505) Nadeln. Färbt sich bei ca.  $200^\circ$  dunkel; schmilzt unscharf unter Zersetzung bei  $232^\circ$  (GUTBIER, BAURIEDL, B. 42, 4247). Schwer löslich in Wasser (H.). —  $2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N} + 2 \text{HSCN} + \text{Pt}(\text{SCN})_3$ . B. Aus  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  und Dimethylammoniumchlorid in wäßr. Lösung (GUARESCHI, C. 1891 II, 620). Rote Prismen oder Nadeln. F:  $160-170^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Umwandlungsprodukt von unbekannter Struktur aus Dimethylamin. Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONCl}_2$ . B. Aus Dimethylamin und Perchloraceton (CH. CLOEZ, A. ch. [6] 9, 217). — Nadeln. F:  $104^\circ$ . Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

Trimethylamin  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N} = (\text{CH}_3)_3\text{N}$ . V. In den Blättern von Chenopodium vulvaria (DESSAIGNES, C. r. 33, 358; J. 1851, 481; vgl. WALZ, J. 1852, 552). In den Blüten von Crataegus oxyacantha (WICKE, A. 91, 121). In den Pilzhyphen der Flechte Sticta fuliginosa DICKSON

(ZOFF, A. 297, 272). — In der Heringslake (WERTHEIM, J. 1851, 480; vgl. WINKLES, A. 93, 321). Im Lebertran (?) (WINKLER, J. 1852, 553). Im Kalbsblute (DESSAIGNES, J. 1857, 382). Im Menschenharn (DESSAIGNES, A. 100, 218; vgl. BAUER, B. Ph. P. 11, 503). Trimethylamin ist ein normales Produkt des Stoffwechsels (DE FILIPPI, H. 49, 433).

B. Aus Methylchlorid und Ammoniakgas unter einem Druck von 25 Atmosphären, neben Ammoniumchlorid und sehr wenig Monomethylamin (VINCENT, CHAPPUIS, Bl. [2] 45, 500). Trimethylamin entsteht nur in sehr geringer Menge bei der Einw. der Methylhalogenide auf Ammoniak oder Methylamin in Lösungen (A. W. HOFMANN, A. 79, 16; DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 332, 334, 336; VI., CHAP., Bl. [2] 45, 501). Trimethylamin bildet sich ferner bei der Destillation von Tetramethylammoniumhydroxyd (HO., WINKLES, A. 93, 325; HO., B. 14, 494; DU., BU., A. ch. [5] 23, 337; PARTHEIL, B. 22, 3324). Bei der Elektrolyse von Trimethylphenylammoniumjodid in wäbr. Lösung an Bleikathoden (EMMERT, B. 42, 1509). Beim Erhitzen von Methylalkohol mit Salmiak auf 285°, neben Tetramethylammoniumchlorid (WEITE, B. 8, 459). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid  $Mg_3N_2$  (SZARVASY, B. 30, 306). Beim Erhitzen von Salmiak (PLÖCHL, B. 21, 2117) oder von Methylamin- oder Dimethylamin-Hydrochlorid (PL.; BROCHET, CAMBIER, Bl. [3] 13, 536) mit überschüssiger Formaldehydlösung. Durch Erhitzen von Hexamethylen-tetramin mit Formaldehydlösung unter Druck (ESCHWEILER, B. 38, 881). Durch elektrochemische Reduktion von Hexamethylen-tetramin in verdünnter Schwefelsäure oder in Ammoniumdisulfatlösung bei 12–18° (KNUDSEN, B. 42, 3998) oder besser in 37%iger salzsaurer Lösung unter Zusatz von 40%iger Formaldehydlösung (BOEHRINGER & SCHNE, D. R. P. 175071; C. 1906 II, 1539). Bei der elektrochemischen Reduktion des Gemisches von Formaldehyd und Methylamin in verdünnter Schwefelsäure (KN., B. 42, 4000). Durch Reduktion von Trimethylaminoxid (S. 49) mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung (DUNSTAN, GÖULDING, Soc. 75, 796; HANTZSCH, HILLAND, B. 31, 2064). Beim Kochen einer konz. wäbr. Lösung von Cholin  $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (WURTZ, A. Spl. 6, 200). Aus Betain beim Erhitzen (STANĚK, C. 1903 II, 24), beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (SCHISSLER, B. 3, 155), sowie bei der ammoniakalischen Gärung (EFFRONT, C. r. 148, 239). Beim Erhitzen von Carnitin  $(CH_3)_3N-CH_2-CH_2$  (Syst. No. 376) mit Bariumhydroxyd auf 150° (KREIM-

BERG, H. 49, 91; KUTSCHER, H. 49, 47). Beim Kochen von salzsauerm Neuridin  $C_{15}H_{14}N_2$  (Syst. No. 4807) mit Natronlauge (BRIEGER, B. 16, 1189; Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 23). — Bei der Einw. von Streptokokken auf Fibrin (EMMERLING, B. 30, 1863). Bei der Einw. von *Bacillus fluorescens liquefaciens* auf Gelatine, neben anderen Produkten (EM., REISER, B. 35, 701). Bei der fauligen Zersetzung von Cholin (BRIEGER, Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 59). Bei der Fäulnis von Hefe (A. MÜLLER, J. pr. [1] 70, 67; J. 1857, 402; HESSE, J. pr. [1] 71, 481; J. 1857, 403; vgl. BRIEGER, Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 55), von Weizenmehl (SULLIVAN, J. 1858, 231), von Käse (BRIEGER, Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 51) und von Fischen (BOCKLISCH, in L. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Teil [Berlin 1886], S. 62). Bei der Destillation von Wein mit Natronlauge (LUDWIG, J. pr. [1] 103, 46). Bei der trocknen Destillation der Knochen; findet sich daher im Tieröle (ANDERSON, A. 80, 51). Bei der trocknen Destillation von Rübenmelasse (VINCENT, Bl. [2] 27, 150; vgl. DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 316).

Darst. (s. auch den folgenden Absatz). Man erhitzt 50 g Ammoniumchlorid mit 440 g 40%iger Formaldehydlösung im Autoklaven auf 110°; nach einiger Zeit tritt eine sehr heftige Reaktion ein, während deren der Druck von 4–5 auf 35–40 Atm. steigt. Sobald er konstant geworden ist, läßt man erkalten, bläst die Kohlensäure ab, dampft das Reaktionsprodukt mit Salzsäure ein (Ausbeute 70–80 g Hydrochlorid) und gewinnt aus dem Rückstand durch Mischen mit gepulvertem Natriumhydroxyd und gelindes Erwärmen das freie Trimethylamin (KOEPPEN, B. 38, 883; vgl. ESCHWEILER, B. 38, 880). Man erhitzt 150 g trockenes Tetramethylammoniumhydroxyd in einem geräumigen Kolben in einem Luftbade unter Durchleiten von Wasserstoff und trennt durch vorgelegte Kühler vom abgespaltenen Methylalkohol (SCHMIDT, A. 267, 267).

Darstellung der Methylamine in größerem Maßstab; Verfahren zur Trennung von Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak. Die Methylamine werden im großen aus Methylhalogeniden und Ammoniak hergestellt. Mono-, Di- und Trimethylamin lassen sich von Tetramethylammoniumsalz durch Destillation mit fixem Alkali, durch welches das quartäre Salz nicht zerlegt wird, trennen.

Zur Trennung der Hydrochloride der Methylamine von Salmiak versetzt man das Gemenge der festen Salze mit sehr wenig Wasser und saugt von der Hauptmenge des Salmiaks ab (BANNOW, vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chem., 2. Aufl., Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 370). — Befreiung des Mono-, Di- und Trimethylamins von Ammoniak durch Quecksilberoxyd: FRANÇOIS, C. r. 144, 567. — Die Trennung des Trimethylamins von Ammoniak

gelingt durch Überführung in die Sulfate und Behandlung der Sulfate mit kaltem absolutem Alkohol, der nur das schwefelsaure Trimethylamin aufnimmt (FLECK, *Am. Soc.* 18, 672).

Das Hydrochlorid des Monomethylamins läßt sich von den Hydrochloriden des Dimethylamins und Trimethylamins durch Digerieren mit Chloroform trennen, in welchem nur das Salz des primären Amins schwer löslich ist (KNUDSEN, *B.* 42, 4000). — Das Gemenge von Dimethylamin und Trimethylamin behandelt man in salzsaurer Lösung mit einer konz. Lösung von Natriumnitrit. Hierdurch wird das Dimethylamin und ein Teil des Trimethylamins in Dimethylnitrosamin verwandelt, welches mit Wasserdampf abdestilliert und durch Erwärmen mit konz. Salzsäure in Dimethylamin zurückverwandelt werden kann; vom Trimethylamin bleibt der größte Teil bei der Behandlung mit Nitrit unverändert in der salzsaurer Lösung zurück und kann daraus durch Destillation mit Alkali rein gewonnen werden (vgl. MEYER-JACOBSON, *Lehrb. d. org. Chem.*, 2. Aufl., Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 345, 370). — Zur Trennung von Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin bindet man die von Ammoniak möglichst befreiten Basen an Schwefelsäure und kocht die bei 110° getrockneten Sulfate mit Alkohol aus; hierdurch gehen Dimethylaminsalz und Trimethylaminsalz und nur sehr wenig Methylaminsalz in Lösung. Man löst die aus den löslichen Sulfaten in Freiheit gesetzten Basen in absolutem Alkohol, versetzt mit einer passenden Menge Oxal-ester und destilliert, nachdem man das Gemisch einen Tag lang sich selbst überlassen hat, Alkohol und Trimethylamin ab; das im Rückstand verbleibende Gemenge von Methyloxamid-säureäthylester und Dimethyloxamidsäureäthylester wird in dem 10-fachen Volumen 50° warmen Wassers gelöst, mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, filtriert und stark eingedampft. Hierbei scheidet sich zuerst das schwer lösliche methyloxamid-säure Calcium ab; man dampft ein, bis dimethyloxamidsaures Calcium auszukristallisieren beginnt, versetzt mit dem gleichen Volumen Alkohol, filtriert nach eintägigem Stehen vom ausgeschiedenen Salzgemisch ab und extrahiert das beim Eindampfen des Filtrats zurückbleibende dimethyloxamidsaure Calcium mit absolutem Alkohol, in dem es unlöslich ist. Das nunmehr reine Salz wird mit Oxalsäure zerlegt und das Filtrat mit Kalilauge destilliert (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 323). — Man leitet die Basen in 40%ige Formaldehyd-lösung und tropft das erhaltene Produkt auf festes Kaliumhydroxyd; hierbei destilliert das Trimethylamin unverändert ab, während das aus Methylamin gebildete Trimethyltrimethylen-triamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$  (Kp: 166°) und das aus Dimethylamin gebildete Tetra-methylmethylen-diamin  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  (Kp: 85°) sich in einer auf der Kalilauge schwimmenden Flüssigkeitsschicht befinden. Bei der fraktionierten Destillation der abgehobenen Flüssigkeit erhält man im wesentlichen eine bei 67,5° konstant siedende Fraktion, die aus einem Gemisch von Tetramethylmethylen-diamin, Methylalkohol und Wasser besteht, und eine Fraktion vom Siedepunkt 166°, die das Trimethyltrimethylen-triamin enthält. Man zerlegt diese Fraktionen durch wiederholtes Kochen mit alkoholischer Salzsäure, wobei der Formaldehyd als Diäthylacetal entweicht und die Basen als salzsaure Salze zurückbleiben (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 444, 454, 458). — Trennung des Trimethylamins von Methylamin und Dimethylamin als Platindoppelsalz: EISENBERG, *B.* 13, 1669.

*Eigenschaften.* Trimethylamin ist ein leicht kondensierbares, fischartig riechendes Gas. Das verflüssigte Trimethylamin bleibt bei -75° und 10 mm Druck flüssig (A. W. HOFMANN, *B.* 22, 703).  $\text{Kp}_{760}^{\circ}$ : 3,2–3,8° (Ho.).  $\text{D}^{-15}_{400}$ : 0,662 (Ho.). Ausdehnungskoeffizient: LEDUC, *C. r.* 148, 1173. — Wird von Wasser und Alkohol so heftig absorbiert wie Ammoniak (WINKLES, *A.* 93, 325). Die Mischung von gleichen Teilen Wasser und Base ist noch brennbar (Wl.). 1 l der bei 19° gesättigten wäßr. Lösung enthält 409,6 g Trimethylamin und hat die Dichte  $\text{D}^{16}_{400}$ : 0,858 (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 247). Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Trimethylamin in 11,85 Mol.-Gew. Wasser zeigt  $\text{D}^{20}_{400}$ : 0,944 (BERTHELOT). Wärmetönung beim Lösen von gasförmigem Trimethylamin in Wasser: 12,90 Cal. (BERTHELOT). Verteilung von Trimethylamin zwischen Wasser und Benzol: HERZ, FISCHER, *B.* 38, 1143. — Kritische Temperatur: 160,5°; kritischer Druck: 41 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *C. r.* 103, 380; *J.* 1886, 202). Bildungswärme von gasförmigem Trimethylamin bei konstantem Druck: 15,870 Cal. (THOMSEN, *Therm. Unt.* 4, 136); Bildungswärme von flüssigem Trimethylamin: 12,6 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [8] 10, 418; vgl. auch BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 246). Molekulare Verbrennungswärme von gasförmigem Trimethylamin bei konstantem Druck: 582,63 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343; *Therm. Unt.* 4, 136), 592,0 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 246), 593,7 Cal. (J. A. MÜLLER, *A. ch.* [8] 20, 130). Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Trimethylamin bei konstantem Volumen: 579,8 Cal., bei konstantem Druck: 580,8 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [8] 10, 418). — Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 9, 94. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $7,4 \times 10^{-5}$  (BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 298; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 364). Affinitätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: HANTZSCH, SEBALD, *Ph. Ch.* 30, 298. Wärmetönung bei der Neutralisation durch HCl und CO<sub>2</sub>: MÜLLER, *Bl.* [2] 43, 215. Trimethylamin vermag bei 0° 3 Mol.-Gew. trocknen Chlorwasserstoff zu binden

(KAUFLEB, KUNZ, *B.* 42, 2484). Salzbildung des Trimethylamins mit Enolen und Verwendung als Reagens zur Unterscheidung zwischen Enol- und Keton-Verbindungen: MICHAEL, SMITH, *A.* 363, 36.

**Verhalten.** Trimethylamin zerfällt zwischen 800° und 1300° unter Bildung von Cyanwasserstoff und Methan (MÜLLER, *Bl.* [2] 45, 439; VOERKELIUS, *Ch. Z.* 33, 1091). Zersetzung des Trimethylamins beim Leiten durch eine dunkelrot glühende Röhre im Wasserstoffstrom: ROMENY, *B.* 11, 835; DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 461. Zersetzung von salzsaurem und bromwasserstoffsäurem Trimethylamin in der Hitze s. S. 47. Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Trimethylamin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 777. Bei der Elektrolyse der Salze des Trimethylamins unter Verwendung einer Quecksilberkathode ist keine Amalgambildung bemerkbar (CROTOGINO, *Z. El. Ch.* 7, 648). Durch Einw. von Wasserstoff-superoxyd auf Trimethylamin entsteht Trimethylaminoxid  $(CH_3)_3NO$  (S. 49) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 1005). Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung: VORLAENDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 272; vgl. V., *A.* 345, 256, 257. Salzsaures Trimethylamin wird durch Chromsäuregemisch nicht zersetzt (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* 126, 682). Einw. von unterchloriger Säure auf Trimethylamin: HANTZSCH, GRAF, *B.* 38, 2154; vgl. WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* 33, 1636. Bei der Einw. von Brom auf Trimethylamin entsteht je nach den Bedingungen die Verbindung  $(CH_3)_3NBr_2$  oder das Perbromid  $(CH_3)_3N + HBr + Br$  (NORRIS, *B.* 38, 3904). Mit Jod entsteht die Verbindung  $(CH_3)_3NI_2$  (NORRIS, *Am.* 20, 51). Über die Fällung verschiedener Metallsalzlösungen durch Trimethylamin vgl. VINCENT, *Bl.* [2] 27, 194. — Trimethylamin verbindet sich mit Methylchlorid zu Tetramethylammoniumchlorid (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] 45, 502); über die analoge Reaktion mit höheren Alkyljodiden vgl. H. u. A. MALBOT, *Bl.* [3] 6, 709, 711; [3] 7, 136, 138. Bei der Reaktion zwischen Trimethylamin und den Methylestern organischer Säuren entstehen die Tetramethylammoniumsalze der organischen Säuren, z. B. mit Benzoesäuremethyl ester Tetramethylammoniumbenzoat (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 35, 2759). Trimethylamin verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Methylenjodid in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur zu Jodmethyl-trimethylammoniumjodid; beim Erhitzen mit 0,5 Mol.-Gew. Methylenjodid in Alkohol treten ferner Tetramethylammoniumjodid, Formaldehyd und Dimethylamin als Reaktionsprodukte auf (E. SCHMIDT, LITERSCHIED, *A.* 337, 67; vgl. A. W. HOFMANN, *J.* 1859, 376). Trimethylamin vereinigt sich mit Chloressigsäureester zu salzsaurem Betainester  $(CH_3)_3NCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (vgl. KOEPFEN, *B.* 38, 167). Es verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff zu der additionellen Verbindung  $N(CH_3)_3 + CS_2$  (s. u.) (BLEUNARD, *C. r.* 87, 1040).

**Analytisches.** Mikrochemische Reaktionen des Trimethylamins: BOLLAND, *M.* 29, 971. — Prüfung des Trimethylamins auf Ammoniak und Bestimmung desselben im Trimethylamin: FRANCOIS, *C. r.* 144, 567.

Hydrat des Trimethylamins  $C_3H_7N + 11H_2O$ . Erstarrungspunkt:  $+5,34^\circ$  (PICKE-RING, *Soc.* 63, 153).

Additionelle Verbindungen des Trimethylamins mit Halogenen.  $C_3H_7N + Br_2 = [(CH_3)_3NBr]Br$ . Zur Konstitution vgl.: HANTZSCH, *B.* 38, 2162; CAIN, *B.* 38, 2715. *B.* Aus Trimethylamin und Brom in Äther oder Schwefelkohlenstoff (HANTZSCH, GRAF, *B.* 38, 2157). Rotgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 85–86° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, die sich gegen 170° unter Entw. von HBr zersetzt. Riecht nach Brom. Unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Lignol, sehr wenig löslich in Benzol, schwer in Wasser, leichter in Chloroform, Eisessig. Zerfällt an feuchter Luft sehr rasch. Wird von Alkohol unter Bildung von HBr und Äthylbromid zersetzt. Bei wiederholtem Eindampfen mit Wasser entsteht Trimethylammoniumbromid (H., G.). —  $C_3H_7N + ICl$ . *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf die Verbindung  $C_3H_7N + HCl + ICl$  (S. 47). (PICTET, KRAFFT, *Bl.* [3] 7, 74; vgl. NORRIS, SMALLEY, *Am.* 20, 64). Nadeln. F: 77° (P., K.). —  $C_3H_7N + I_2$ . *B.* Durch Einleiten von Trimethylamin in alkoholische Jodlösung (REMSEN, NORRIS, *Am.* 18, 92; vgl. N., SMALLEY, *Am.* 20, 64) oder durch Einw. von Jodjodkaliumlösung auf die wäsr. Lösung der Base (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 452). Gelber Niederschlag. F: 66° (D.). Durch verdünnte Salzsäure wird sofort alles Jod ausgeschieden (R., N.).

Verbindung von Trimethylamin mit Schwefelkohlenstoff  $C_3H_7NS_2 = C_3H_7N + CS_2$ . *B.* Beim Durchleiten von Trimethylamin durch ein Gemisch aus gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff und Alkohol (BLEUNARD, *C. r.* 87, 1040). — Farblose Nadeln. F: 125°. Löslich in verdünntem Alkohol und Chloroform, kaum löslich in absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol, schwer in Wasser. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit verdünnten Säuren und Salzen. Konzentrierte Säuren bewirken Spaltung in Trimethylamin und  $CS_2$ .

Salze des Trimethylamins mit anorganischen Säuren.  $C_3H_7N + HCl = (CH_3)_3NHCl$  (Trimethylammoniumchlorid). Zerfließliche monokline (WAGNER, *Z. Kr.* 48, 167; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 1, 169) Krystalle (aus absolutem Alkohol). Sintert und sublimiert von

200° an (WAG.); schmilzt unter Zersetzung (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 451) bei 271–275° (D.; vgl. BROCHET, CAMBIER, *Bl.* [3] 13, 537), 277–278° (WAG.). Über eine weitere kristallographische Modifikation vgl. WAG. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Chloroform; unlöslich in Äther (WAG.). Leitvermögen und Molekulargewicht in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNER-SZWEIG, *Ph. Ch.* 39, 526, 575. Salzsäures Trimethylamin zerfällt bei 285° in salzsäures Methylamin, Trimethylamin und Methylchlorid; bei 300° tritt freies Ammoniak auf, und bei 325° tritt völlige Zersetzung in Ammoniak und Methylchlorid ein (Darstellung von Methylchlorid) (VINCENT, *C. r.* 84, 1139; 85, 667). Wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen gelblichrosa bis tiefgoldgelb gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* 36, 1979). —  $C_3H_7N + HCl + I$ . B. Aus Trimethylamin in Alkohol durch Jodmonochlorid in Chloroform (NORRIS, SMALLEY, *Am.* 20, 59). Rothbraune Nadeln. F: 84°. —  $C_3H_7N + HCl + ICl$ . B. Aus Trimethylamin und Jodtrichlorid in Wasser (PICTET, KRAFFT, *Bl.* [3] 7, 74). Gelbe Tafeln. F: 159° (P., K.). Gibt mit Natriumhydroxyd die Verbindung  $C_3H_7N + ICl$  (P., K.), mit Soda die Verbindung  $C_3H_7N + I_2$  (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* 20, 64). —  $C_3H_7N + HCl + ICl_2$ . B. Aus Jodtrichlorid und Trimethylamin in alkoholischer Lösung in der Kälte (NORRIS, SMALLEY, *Am.* 20, 59). Gelber Niederschlag. F: 168°. Durch Wasser werden Chlor und Jod in Freiheit gesetzt. —  $C_3H_7N + HBr$ . Monoklin prismatische (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 169; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 190) Säulen und Tafeln (aus absolutem Alkohol). Sublimiert von 200° an (W.), schmilzt bei 243–245° (unkorr.) (KAUFER, KUNZ, *B.* 42, 2485), 244° (W.). D: 1,594 (W.). Über eine weitere kristallographische Modifikation vgl. W. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Chloroform; unlöslich in Äther (W.). Bromwasserstoffsäures Trimethylamin zerfällt bei 300° in Methylbromid, Trimethylamin, Tetramethylammoniumbromid und Ammoniak (VINCENT, *C. r.* 85, 669). —  $C_3H_7N + HBr + Br$ . B. Man leitet trockenes Trimethylamin durch eisgekühltes Brom, bis sich der zunächst entstehende Niederschlag des Perbromids wieder gelöst hat, und entfernt das überschüssige Halogen durch Erwärmen oder Evakuieren des Gefäßes (NORRIS, *B.* 38, 3904). Durch gelindes Erhitzen von Trimethylammoniumbromid mit Brom, bis sich die Masse verflüssigt hat (N.). Beim Erwärmen einer Lösung von Trimethylammoniumbromid mit 1 Mol.-Gew. Brom (REMSEN, NORRIS, *Am.* 18, 91; vgl. N., *Am.* 20, 51). Flache orangefarbene Nadeln (aus Eisessig + Äther). F: 117–119° (N., *B.* 38, 3905). Unlöslich in  $CCl_4$  und Äther, schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig (N., *B.* 38, 3905). Wird von Wasser in ein schweres rotes Öl verwandelt, das unter Entw. von Brom langsam in Lösung geht (N., *B.* 38, 3905). Macht aus KI nur 1 At.-Gew. Jod frei (N., *B.* 38, 3905). —  $C_3H_7N + HBr + I$ . B. Aus Jodbromid in Chloroform und Trimethylamin in Alkohol neben Trimethylammoniumbromid (N., SMALLEY, *Am.* 20, 60). Kastanienbraune Nadeln. F: 89°. —  $C_3H_7N + HI$ . Monoklin prismatische (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 170; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 191) Krystalle (aus 90–95%igem Alkohol). Sublimiert von 200° an, sintert von 255° ab, schmilzt bei 263° (W.), gegen 260° (unter Zersetzung) (DELÉPINE, *A. ch.* [7] 8, 453). D: 1,924 (W.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, unlöslich in Äther (W.). Zerfällt von 210° an, lebhaft bei 280° unter Bildung von Methyljodid, Trimethylamin, Tetramethylammoniumjodid und Ammoniak (VINCENT, *C. r.* 85, 670). —  $C_3H_7N + HI + 4I$ . B. Aus Trimethylammoniumchlorid in Wasser durch Jodjodkaliumlösung (DEL., *A. ch.* [7] 8, 454; WEISS, SCHMIDT, *A.* 267, 257). Bläulichgraue Tafeln. F: 65° (DEL.). — Verbindung von Trimethylammoniumjodid mit Jodoform  $C_3H_7N + HI + CHI_3$ . Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 200°. Schwer löslich in Chloroform und Alkohol. Wird durch Wasser und Äther in die Komponenten zerlegt (EINHORN, PRETTNER, *A.* 334, 229). — Trimethylaminsalz der Überchromsäure. B. Man läßt 2–3 g reines Trimethylamin in  $\frac{3}{4}$  Liter ätherische Überchromsäurelösung einfließen (WIEDE, *B.* 31, 3141). Schwarzes Krystallpulver. Sehr explosiv. —  $2C_3H_7N + 2HCl + MoOCl_3$  s. S. 49. —  $2C_3H_7N + H_2W_6O_{19} + H_2O$ . Farblose Nadeln und Platten. Leicht löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* 31, 665). — Uranat: CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220. —  $C_3H_7N + HNO_3$ . Nadeln und Prismen. F: 153°. Wenig löslich in kaltem absolutem Alkohol (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). —  $6C_3H_7N + 6HVO_3 + 2V_2O_5 + 7H_2O$ . Rote Krystalle (BAILEY, *Soc.* 45, 694).

Salze des Trimethylamins mit organischen Säuren (soweit diese in diesem Handbuch an früherer Stelle als Trimethylamin abgehandelt sind). Saures Formiat  $2C_3H_7N + 5CH_2O_2$ . Flüssig. Ist im Dampfzustand völlig dissoziiert, siedet aber ohne Veränderung der Zusammensetzung.  $Kp_{740}$ : 178,5–180°;  $Kp_{16}$ : 95,5° (ANDRÉ, *C. r.* 126, 1106). — Saures Acetat  $C_3H_7N + 4C_2H_3O_2$ . Flüssig. Ist im Dampfzustand völlig dissoziiert, siedet aber ohne Veränderung der Zusammensetzung.  $Kp_{37}$ : 80–81°;  $Kp_{755}$ : 154° (ANDRÉ, *C. r.* 126, 1107). — Saures Oxalat  $C_3H_7N + C_2H_2O_4$ . Rhombische Blättchen (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 375; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 128). — Cyanat  $C_3H_7N + CHON$ . B. Durch Vermischen einer auf –10° abgekühlten ätherischen Lösung von Cyansäure mit Trimethylamin (MICHAEL, HREBERT, *A.* 364, 137, 139). Weiß, relativ beständig. Hält sich bei Zimmertemperatur mehrere Tage. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Dissoziiert beim Erhitzen in Trimethylamin



und Cyansäure, die sofort Cyamelid liefert. — Verbindung  $C_3H_7N + CS_2$  s. S. 46. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

Additionelle Verbindungen aus Trimethylamin (bzw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw.  $4C_3H_7N + Cu(CN)_2 + 2CuCN = [Cu^{II}(C_3H_7N)_4][Cu(CN)_2]$ . B. Man versetzt eine 10%ige Kupfersulfatlösung mit so viel Kaliumcyanid-lösung, daß der anfangs entstehende Niederschlag gerade wieder gelöst ist, und darauf mit Trimethylamin (LITTELSCHIED, *Ar.* 242, 42). Blaßgrünlichblaues amorphes Pulver. —  $C_3H_7N + HCl + CuCl_2 + 2H_2O$ . Smaragdgrüne, monoklin prismatische (TOPSÖE, *J.* 1883, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 375) Krystalle. Leicht löslich. —  $C_3H_7N + HCN + AgCN$ . B. Aus trockenem Trimethylammoniumchlorid in absolutem Methylalkohol durch Schütteln mit überschüssigem Silbercyanid bei  $-10^\circ$  (MICHAEL, HIBBERT, *A.* 364, 74). Weiße Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei Zimmertemperatur bald unter Bildung von Silbercyanid. —  $C_3H_7N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe, monoklin prismatische (HJORTDAHL, *Z. Kr.* 6, 466; TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 255; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 447) Krystalle. Die Schmelz- resp. Zersetzungstemperaturen verschiedener Präparate zeigen große Differenzen (KRIMBERG, *H.* 49, 94) und scheinen vom Erhitzen abzuhängen (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 613 Anm.); folgende Temperaturen werden angegeben:  $220^\circ$  (ZAY, *G.* 18, 420),  $235-238^\circ$  und  $284-292^\circ$  (KR.),  $237-238^\circ$  (W., *B.* 35, 613 Anm.), gegen  $250^\circ$  (W., *B.* 28, 3288),  $253^\circ$  (HESSE, *J. pr.* [1] 71, 480; KNORR, *B.* 22, 184). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser in der Wärme, schwer in der Kälte (W., *B.* 28, 3288, vgl. *Z.*); unlöslich in Äther (*Z.*).

$C_3H_7N + MgHPO_4 + 4H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. Ist noch unbeständiger als das entsprechende Methylaminsalz (PORCHER, BRISAC, *Bl.* [3] 29, 587). —  $C_3H_7N + MgHAsO_4 + 6H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. Ist noch unbeständiger als das entsprechende Phosphat (BRISAC, *Bl.* [3] 29, 592). —  $2C_3H_7N + 2HI + CdI_2$ . Prismen (RAGLAND, *Am.* 22, 430). —  $3C_3H_7N + 3HCl + 2CdCl_2$ . Schief abgeschnittene Prismen (R., *Am.* 22, 428). —  $3C_3H_7N + 3HBr + 2CdBr_2$ . Prismen (R., *Am.* 22, 429). —  $C_3H_7N + HCl + CdCl_2$ . Rhombisch bipyramidale (HJORTDAHL, *J.* 1882, 475; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 366) Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem (RAGLAND, *Am.* 22, 428). —  $C_3H_7N + HBr + CdBr_2$ . Hexagonale Prismen (HJORTDAHL, *Z. Kr.* 6, 467; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 367; RAGLAND, *Am.* 22, 429). —  $C_3H_7N + HI + CdI_2$ . Würfelförmige Krystalle (R., *Am.* 22, 430). —  $2C_3H_7N + 2HCl + HgCl_2$ . Monoklin prismatische (TOPSÖE, *J.* 1883, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 347) Krystalle. An feuchter Luft zerfließlich. —  $C_3H_7N + HCl + HgCl_2$ . Monoklin prismatische (pseudohexagonale) Krystalle (TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 257; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 370). —  $2C_3H_7N + 3HgCl_2$ . Weiße Krystalle (aus Alkohol) (HORMANN, MARBURG, *A.* 305, 203). —  $C_3H_7N + HCl + 2HgCl_2$  (vgl. auch STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 66, 468). Triklin pinakoidale (TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 258; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 387) Krystalle. F:  $112^\circ$  (MÖRNER, *H.* 22, 520). —  $C_3H_7N + HCl + 6HgCl_2 + H_2O$ . Zur Zusammensetzung vgl. STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 66, 466. Trigonale (TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 394) Krystalle. Verliert das Wasser im Exsiccator; das wasserfreie Salz spaltet bei der Behandlung mit Äther  $4HgCl_2$  ab (STRÖMH., *J. pr.* [2] 66, 468).

$[(CH_3)_3NH]Al(SO_4)_2 + 12H_2O$ . Krystalle vom Aussehen des Kalialauns. F:  $100^\circ$ . Leicht löslich in Wasser (RECKENSCHEISS, *A.* 83, 343).

$C_3H_7N + HCl + SnCl_2$ . Dreieckige, schwer lösliche Platten (COOK, *Am.* 22, 439). —  $2C_3H_7N + 2HCl + SnCl_4$ . Leicht lösliche Würfel oder Oktaeder (HJORTDAHL, *Z. Kr.* 6, 466). D: 1,654 (RIES, *Z. Kr.* 36, 346). —  $2C_3H_7N + 2HBr + SnBr_4$ . Gelbe Krystalle (C., *Am.* 22, 444).

$5C_3H_7N + 5HI + 3BiI_3$  (KRAUT, WULFSBERG, *A.* 210, 316). —  $3C_3H_7N + 2BiI_3 + 3HI$ . Karminrote sechseckige Säulen (KRAUT, BUSSE, *A.* 210, 316).

$3C_3H_7N + 3HBr + SeBr_4 + 2Br$ . B. Bei langsamer Krystallisation einer Lösung, die auf 1 Mol.-Gew. Selenetetrabromid überschüssiges Trimethylammoniumbromid (5 Mol.-Gew.) und Brom enthält (NORRIS, *Am.* 20, 501). Rote Krystalle. Wasser setzt 2 At.-Gew. Brom in Freiheit. —  $2C_3H_7N + 2HBr + SeBr_4$ . Rotes krystallinisches Pulver (aus Alkohol) (N., LENHER, *Am. Soc.* 20, 574). —  $2C_3H_7N + 2HBr + SeBr_4 + 2Br$ . B. Man dampft eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Selenetetrabromid und 2 Mol.-Gew. Trimethylammoniumbromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure bis zur beginnenden Krystallisation ein und versetzt heiß mit Brom (N., *Am.* 20, 501). Dunkelrote bis grauschwarze Nadeln. Gibt an Wasser 2 At.-Gew. Brom ab. —  $2C_3H_7N + 2HCl + SeO_2 + SeOCl_2 + H_2O$ . B. Man krystallisiert die Verbindung  $C_3H_7N + HCl + SeOCl_2$  (oder 2 Mol.-Gew. Selenetetrachlorid und 1 Mol.-Gew. Trimethylammoniumchlorid) aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther (N., *Am.* 20, 496). Platten. —  $C_3H_7N + HCl + SeOCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Selenetetrachlorid und 1 Mol.-Gew. Trimethylammoniumchlorid in starker Salzsäure (N., *Am.* 20, 495). Hygroskopische Platten (aus Alkohol-Äther in Gegenwart von konz. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther ohne Zusatz von Salzsäure die Verbindung  $2C_3H_7N + 2HCl + SeO_2 + SeOCl_2 + H_2O$ . —  $2C_3H_7N + 2HBr + SeBr_4 + SeOBr_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Selenetetra-

bromid und 1 Mol.-Gew. Trimethylammoniumbromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure (N., *Am.* 20, 498). Rote Nadeln. Kann aus Wasser, Alkohol und aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert werden. —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + 2\text{HBr} + \text{TeBr}_4$ . Rote Krystalle (LENHEB, *Am. Soc.* 22, 139). —  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ . B. Aus „REINECKES Salz“  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] + \text{H}_2\text{O}$  (Bd. III, S. 159) und Trimethylammoniumchlorid in Wasser (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 358). Hellrote Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem 96%igem Alkohol, nicht sehr leicht löslich in heißem Alkohol. —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + 2\text{HCl} + \text{MoOCl}_3$ . Grüne Krystalle (NORDENSKJÖLD, *B.* 34, 1574).

$2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Hellgrüne oktaederähnliche Krystalle (aus heißem Wasser). Löslich in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen, ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Beginnt bei ca.  $140^\circ$ , sich unter Braunfärbung zu zersetzen (WAGENER, TOLLENS, *B.* 39, 417). —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + \text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Krystalle. Beginnt bei ca.  $175^\circ$ , sich unter Braunfärbung zu zersetzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (W., T.). —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + \text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Zersetzt sich bei ca.  $170^\circ$  unter Grünfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (W., T.).

$2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + 2\text{HCl} + \text{RuCl}_3$ . Dunkelgrüne, fast schwarze Nadeln (GUTBIER, ZWICKER, *B.* 40, 693). —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + 2\text{HBr} + \text{RuBr}_3$ . Blauschwarze Nadeln (G., Zw.). —  $3\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + 3\text{HCl} + \text{RhCl}_3 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Granatrote Prismen. Leicht löslich in Wasser (VINCENT, *J. pr.* [2] 33, 208).

$2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + 2\text{HCl} + \text{IrCl}_3$ . Rote rhombische (LENK, *Ph. Ch.* 69, 309) Tafeln (aus 10%iger Salzsäure) (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* 69, 309; G., RIESS, *B.* 42, 4772; vgl. VINCENT, *Bl.* [2] 43, 154). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absolutem Alkohol (G., L.). —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + 2\text{HBr} + \text{IrBr}_3$ . Dunkelblaue Nadeln und Spieße (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure. Empfindlich gegen Belichtung (G., R., *B.* 42, 4775). —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + \text{HI} + \text{PtI}_4 + \text{CO}$ . Orangegelbe Tafeln. F:  $95^\circ$ . Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* 24, 2435). —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefarbene reguläre Krystalle (LÜDDEKE, *J.* 1880, 512; TOPSÖE, *J.* 1883, 618), Kubooktaeder (RIES, *Z. Kr.* 36, 346). Zersetzt sich bei  $240-245^\circ$  (KNORR, *B.* 22, 184),  $242-243^\circ$  (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3287; *B.* 35, 613 Anm.). D: 2,015 (RIES). 100 ccm kochenden absoluten Alkohols lösen 0,254 g bis 0,322 g Salz (EISENBERG, *B.* 13, 1669; vgl. auch A. 205, 139). —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PtBr}_4$ . Dunkelrote reguläre (LENK, *B.* 42, 4245; vgl. TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 254) Krystalle. Färbt sich wenig oberhalb  $200^\circ$  dunkler, schmilzt bei  $253-254^\circ$  unter Zersetzung (GUTBIER, BAURIEDL, *B.* 42, 4247). —  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ . Rote Prismen. Schmilzt gegen  $175^\circ$  unter Zersetzung (GUARESCHI, *C.* 1891 II, 620).

Trimethylaminoxid (Trimethyloxamin)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} = (\text{CH}_3)_3\text{NO}$ . V. In den Muskeln des Dornhais (SUWA, *C.* 1909 II, 460, 997). — *h.* Das Hydrojodid entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Hydroxylamin in Methylalkohol (DUNSTAN, GOULDING, *P. Ch. S.* Nr. 140; *Soc.* 75, 792). Die freie Base entsteht durch Einw. von frisch gefälltem Silberoxyd auf die wäßr. Lösung dieses Hydrojodides (HANTZSCH, HILLAND, *B.* 31, 2063) oder aus dem entsprechenden Sulfat durch Barytwasser (D., G.). Trimethylaminoxid entsteht ferner durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Trimethylamin (D., G., *Soc.* 75, 1005). — *Darst.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von 3 g Trimethylamin mit 60 ccm 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung, läßt 24 Stunden stehen, dampft im Vakuum auf 20 ccm ein, säuert mit verdünnter Salzsäure an und behandelt das beim Einengen auskrystallisierende Hydrochlorid mit der berechneten Menge Silberoxyd (D., G., *Soc.* 75, 1005). — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung der Base krystallisiert ein Hydrat  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} + 2\text{H}_2\text{O}$  (D., G., *Soc.* 75, 795, 1006); dieses bildet zerfließliche Nadeln; F:  $96^\circ$  (D., G., *Soc.* 75, 795); löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (D., G.). Das Hydrat verliert bei  $110^\circ$  Wasser, wird bei  $180^\circ$  unter Bildung von Formaldehyd und Trimethylamin völlig zersetzt (D., G.). Die wäßr. Lösung der Base reagiert stark alkalisch (D., G., *Soc.* 75, 795; HA., HI., *B.* 31, 2064). Sie reduziert FEHLINGsche Lösung nicht, wohl aber Silbernitratlösung beim Erwärmen (D., G., *Soc.* 75, 795). Durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer (HA., HI.) oder saurer (D., G., *Soc.* 75, 796) Lösung entsteht Trimethylamin. Macht aus Kaliumjodid in neutraler oder saurer Lösung kein Jod frei (D., G., *Soc.* 75, 795). Wird beim Kochen mit Kalilauge nur langsam zersetzt (D., G., *Soc.* 75, 796). Beim Erhitzen mit 33%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf  $110^\circ$  erfolgt Spaltung in Dimethylamin und Formaldehyd (D., G., *Soc.* 75, 796). Einw. von Methyljodid s. bei Methoxytrimethylammoniumhydroxyd, S. 50.

Salze. Zur Konstitution der Salze des Trimethylaminoxids vgl.: HANTZSCH, GRAF, *B.* 38, 2155; CAIN, *B.* 38, 2716. —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} + \text{HCl}$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei  $205-210^\circ$  unter Zersetzung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 794). Schmilzt bei  $218^\circ$  und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur (HANTZSCH, HILLAND, *B.* 31, 2062). Gut haltbar

(H<sub>A</sub>, H<sub>I</sub>). Leicht löslich in Wasser und heißem Methylalkohol (D., G.). —  $C_3H_7ON + HI$ . Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 127° (D., G.), 130° (H<sub>A</sub>, H<sub>I</sub>) unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H<sub>A</sub>, H<sub>I</sub>). — Sulfat. Zerfließliche Krystalle. Schmilzt bei 155–156° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., G.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_3H_7ON + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Oktaeder. F: ca. 200°. Leicht löslich in heißem Wasser (D., G.). —  $C_3H_7ON + HgCl_2$  (D., G.). —  $2 C_3H_7ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Rhomboeder. Schmilzt bei 228–229° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger in Alkohol (D., G.). —  $2 C_3H_7ON + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$ . Rhomboederähnliche Krystalle. Schmilzt bei 215–216° unter Zersetzung (H<sub>A</sub>, H<sub>I</sub>).

**Methoxytrimethylammoniumhydroxyd**  $C_4H_{13}ON = (CH_3)_3N(O \cdot CH_3) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf Trimethylaminoxid (S. 49) in kalter alkoholischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 797). Eine wäbr. Lösung der freien Base entsteht aus dem Jodid durch Behandlung mit Silbersulfat und Zerlegung des entstandenen Sulfats mit Barytwasser (D., G.). — Stark alkalisch reagierende Base. — Beim Erhitzen des Jodids in wäbr. Lösung auf 150° entstehen Formaldehyd und Trimethylamin. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entstehen Methyljodid, Dimethylamin und Formaldehyd. Bei der Reduktion des Jodids mit Zinkstaub in wäbr. Lösung entstehen Methylalkohol und Trimethylamin. Gibt beim Erwärmen mit Alkali Methylalkohol und Trimethylaminoxid. — Salzsaures Salz. Hygroskopische Nadeln. —  $C_4H_{13}ONI$ . Weiße Platten. Löslich in Wasser und warmem Methylalkohol, fast unlöslich in Äther und kaltem Alkohol. —  $C_4H_{13}ONCl + AuCl_3$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. —  $2 C_4H_{13}ONCl + PtCl_4$ . Orangerote Nadeln.

**Tetramethylammoniumhydroxyd**  $C_4H_{13}ON = (CH_3)_4N \cdot OH$ . B. u. Darst. Die Salze dieser Base entstehen bei folgenden Reaktionen: Beim Erhitzen von Salmiak mit überschüssigem Methylalkohol auf 285° neben salzsaurem Trimethylamin (WERTH, B. 8, 460). Als Hauptprodukt bei der Einw. von wäbr. oder alkoholischem Ammoniak auf Methyljodid (A. W. HOFMANN, A. 79, 16). Durch Sättigen eines Gemisches aus 10 Volumen Methylnitrat und 1 Volum Methylalkohol mit Ammoniak (DUVILLIER, MALBOT, A. ch. [6] 10, 285). Aus 1 Mol.-Gew. Methylnitrat und 1 Mol.-Gew. konz. wäbr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei längerem Stehen oder beim Erhitzen (D., M., A. ch. [6] 10, 287). Durch Einw. von Methylnitrat, Methylbromid oder Methyljodid auf eine Lösung von Methylamin (oder Dimethylamin) in Methylalkohol bei 100° (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 327). Aus Trimethylamin und Methylchlorid (VINCENT, CHAPPUIS, Bl. [2] 45, 502) oder Methylbromid (SCHMIDT, A. 267, 265). Beim Erhitzen von Trimethylazoniumjodid  $(CH_3)_3N(NH_3)I$  in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 125–130° (HARRIES, HAGA, B. 31, 59). Durch Erhitzen von Trimethylacetoniumammoniumbromid  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$  auf 195–200° (BRENDLER, TAFEL, B. 31, 2684). — Die freie Base (im wasserfreien Zustand nicht analysiert) entsteht aus dem Bromid durch Behandlung der warmen wäbr. Lösung mit feuchtem Silberoxyd (SCHMIDT, A. 267, 267) und Eindunsten des Filtrats im Vakuum über Schwefelsäure (A. W. HOFMANN, A. 79, 18; vgl. A. 78, 263, 266). Setzt man das Chlorid in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge um, filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid ab und engt unter Zusatz von Wasser im Vakuum bei 35° ein, so krystallisiert das Pentahydrat der Base aus (WALKER, JOHNSTON, Soc. 87, 957).

Das Pentahydrat des Tetramethylammoniumhydroxyds  $C_4H_{13}ON + 5 H_2O$  bildet sehr hygroskopische Nadeln, die begierig  $CO_2$  absorbieren (WALKER, JOHNSTON, Soc. 87, 958). F: 62–63° (W<sub>A</sub>, J<sub>O</sub>). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 151 Tle., bei 15° 220 Tle., bei 63° unbegrenzte Mengen (W<sub>A</sub>, J<sub>O</sub>). Erwärmt man das Pentahydrat auf 40–60°, so geht es in das krystallinische Trihydrat,  $C_4H_{13}ON + 3 H_2O$ , vom Schmelzpunkt 59–60° über (W<sub>A</sub>, J<sub>O</sub>). Erwärmt man das Pentahydrat mehrere Tage auf 35° unter 18 mm Druck, so erhält man ein festes Monohydrat  $C_4H_{13}ON + H_2O$ , das sich bei 130–135° unter Bildung von Trimethylamin zersetzt, ohne zu schmelzen (W<sub>A</sub>, J<sub>O</sub>).

Tetramethylammoniumhydroxyd ist eine Base von der Stärke der fixen Alkalien und in wäbr. Lösung nahezu völlig dissoziiert (BREDIG, Ph. Ch. 13, 300). Elektrische Leitfähigkeit der freien Base in wäbr. Lösung: BREDIG. Leitvermögen und Molekulargewicht der Salze in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, Ph. Ch. 39, 526, 546; 575; WALDEN, B. 32, 2865. Elektrocapillare Funktion der freien Base und des Sulfats: GOUY, A. ch. [8] 9, 80. — Tetramethylammoniumhydroxyd zerfällt bei der Destillation in Methylalkohol und Trimethylamin (A. W. HOFM., B. 14, 494; vgl. A. 79, 19; vgl. auch WALK., J<sub>O</sub>, Soc. 87, 957). Analog verhalten sich die Salze beim Erwärmen (LAWSON, COLLIE, Soc. 53, 634). Bei der Elektrolyse der Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd in flüssigem Ammoniak entstehen an der Kathode blaue Schlieren (von Tetramethylammonium?) (PALMAER, Z. El. Ch. 8, 729). Bei der Elektrolyse der Salze unter Verwendung einer Queck-

silberkathode ist keine Amalgambildung bemerkbar (CROTOGINO, *Z. El. Ch.* 7, 648). Erhitzt man Tetramethylammoniumjodid mit Rhodankalium auf ca. 210°, so entstehen Methylsenföl, Trimethylamin und spurensweise Methylrhodanid (E. VON MEYER, *C.* 1909 II, 1801).

Salze des Tetramethylammoniumhydroxyds mit anorganischen Säuren.  $C_4H_{12}N \cdot F + H_2O$ . Strahlig-kristallinisch. Wird bei langem Erhitzen im Vakuum auf 160° wasserfrei. Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 180° in Methylfluorid und Trimethylamin (LAWSON, COLLIE, *Soc.* 53, 627). —  $C_4H_{12}N \cdot Cl$ . Ditetragonal bipyramidale (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 179; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 193) Würfel. D: 1,169 (WAG.). Über eine weitere Kristallmodifikation vgl. WAG. Zerfließlich (LAWSON, COLLIE). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform (WAG.). Löslichkeit in Acetonitril: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 712. Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: WAL., CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 39, 526. Leitfähigkeit in flüssigem Bromwasserstoff und in flüssigem Schwefelwasserstoff: STEELE, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* 55, 157. Tetramethylammoniumchlorid wird bei der Temperatur flüssiger Luft durch Kathodenstrahlen citrongelb bis schwefelgelbgrün gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* 36, 1979). Zerfällt oberhalb 360° in Trimethylamin und Methylchlorid (LAWSON, COLLIE, *Soc.* 53, 626); die Zersetzung beginnt schon bei 230° (WAG., *Z. Kr.* 43, 179). —  $C_4H_{12}N \cdot Cl + HCl$ . B. Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über trockenes Tetramethylammoniumchlorid (KAUFLE, KUNZ, *B.* 42, 389). Weiße Kristallmasse. —  $C_4H_{12}N \cdot Cl + ICl$ . B. Beim Erwärmen von Tetramethylammoniumjodid im Chlorstrom (DOBBIN, MASSON, *Soc.* 49, 849). Bei der Einw. von Jodmonochlorid auf trockenes Tetramethylammoniumbromid (D., M.). Aus Tetramethylammoniumchlorid, Kaliumjodat und konz. Salzsäure (ZINCKE, LAWSON, *A.* 240, 124 Anm.). Beim Umkrystallisieren der Verbindung  $C_4H_{12}N \cdot Cl + ICl_2$  aus Wasser (WELTZEN, *A.* 99, 11). Aus Tetramethylammoniumchlorid und  $HICl_2$  in Wasser (WERNER, *Soc.* 89, 1638). Gelbe federartige Krystalle (aus Alkohol). Beständig. Schmilzt unter Zersetzung bei 216–220° (D., M.), 207° (WER.), 226–230° (Z., L.). Kann aus Alkohol, Eisessig oder verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden (Z., L.). Gibt mit wäßr. Ammoniak Jodstickstoff (Z., L.; vgl. D., M.). —  $C_4H_{12}N \cdot Cl + ICl_2$ . B. Man leitet in eine Lösung von Tetramethylammoniumjodid Chlor bis zum Verschwinden des anfangs ausgeschiedenen Tetramethylammoniumpentajodids ein und dampft auf dem Wasserbade ab, wobei sich Chlor entwickelt (WEL., *A.* 99, 7). Gelber Niederschlag. Riecht nach Jodtrichlorid. Liefert beim Umkrystallisieren aus Wasser die Verbindung  $C_4H_{12}NCl + ICl$ . —  $C_4H_{12}N \cdot Cl + ICl_3$  (?) B. Aus dem jodsäuren Salz und verd. HCl auf dem Wasserbade (WEL., *A.* 99, 5). Gelber, zersetzlicher Niederschlag. Riecht nach Jodtrichlorid. —  $C_4H_{12}N \cdot Br$  (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 332). Ditetragonal bipyramidale (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 180; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 193) Krystalle. Zerfließlich (LAWSON, COLLIE, *Soc.* 53, 625). Gibt nach LAWSON, COLLIE beim Erhitzen im Vakuum auf 300° kein Gas ab, während es oberhalb 360° sublimiert. Beginnt nach WAGNER bei 230°, sich zu zersetzen. D: 1,56 (WAG.). Leicht löslich in Wasser (WAG.). 100 ccm Wasser lösen bei 15° 55,26 g (L., C.). Schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther (WAG.). Löslichkeit in Acetonitril: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 712. Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: WAL., CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 39, 526; DUTOIT, GYR, *C.* 1909 II, 956. Leitfähigkeit in flüssigem Bromwasserstoff: STEELE, MC INT., ARCH., *Ph. Ch.* 55, 157. Tetramethylammoniumbromid wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen rosa bis zimtbraun gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* 36, 1979). —  $C_4H_{12}N \cdot Br + HBr$  (KAUFLE, KUNZ, *B.* 42, 2485). —  $C_4H_{12}N \cdot Br + 2 Br$  (?). Absorptionsspektrum: TINKLER, *Soc.* 93, 1614. —  $C_4H_{12}N \cdot I$ . Ditetragonal bipyramidale (SLAVÍK, *Z. Kr.* 36, 273; WAGNER, *Z. Kr.* 43, 180; SCHABUS, *A.* 99, 20; LEHMANN, *Z. Kr.* 10, 338; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 193) Prismen. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 50). Beginnt bei 230° sich zu zersetzen (WAG.). D: 1,829 (OWENS, zitiert nach 3. Aufl. dieses Handbuchs), 1,841 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562), 1,835 (WAG.). Schwer löslich in kaltem Wasser (A. W. HOFMANN, *A.* 79, 17; WAG.). Wärmetönung beim Lösen im Wasser: WALDEN, *Ph. Ch.* 58, 492. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol (H.), unlöslich in Äther (H.; WAG.) und Chloroform (WAG.). In alkalischen Flüssigkeiten weniger löslich als in Wasser (H.; WINKLES, *A.* 93, 328). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe (WAL., *B.* 33, 2864). Löslichkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff: ANTONY, MAGRI, *G.* 35 I, 221. Löslichkeit in organischen Verbindungen verschiedener Art: WAL., *Ph. Ch.* 55, 708. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser von 0°: WAL., *B.* 32, 2866; in flüssigem Schwefeldioxyd: WAL., *B.* 32, 2865; WAL., CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 39, 526; DUTOIT, GYR, *C.* 1909 II, 956; in flüssigem Bromwasserstoff: STEELE, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* 55, 157; in Aceton: CARRARA, *G.* 27 I, 207. Tetramethylammoniumjodid wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen graugrün gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* 36, 1979). Schmelzkurve der Gemische von Tetramethylammoniumjodid mit Jod: OLIVARI, *R. A. L.* [5] 17 II, 720. —  $C_4H_{12}N \cdot I + 2 Br$ . B. Aus Tetramethylammoniumjodid und trockenem Brom (DOBBIN, MASSON, *Soc.* 49, 848). Dunkelorangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Bildet mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak ein unbestän-

diges Additionsprodukt. —  $C_4H_{12}N \cdot I + 2I$ . B. Aus Tetramethylammoniumjodid und Jod in Alkohol, neben  $C_4H_{12}N \cdot I + 4I$  (WELTZIEN, A. 99, 1; vgl. STRÖMHOLM, J. pr. [2] 67, 348; OLIVARI, R. A. L. [5] 17 II, 720). Dunkelviolette rhombische (SCHABUS, A. 99, 2; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 307) Krystalle. F:  $116^\circ$  (GEUTHER, A. 240, 74). Pharmakologische Wirkung: JACOBI, HAGENBERG, A. Ph. 48, 48. —  $C_4H_{12}N \cdot I + 4I$ . B. Aus Jodstickstoff und Methyljodid unter Wasser (SILBERRAD, SMART, Soc. 89, 174; vgl. STAHLSCHEIDT, Ann. d. Physik 119, 421; J. 1863, 403). Aus Tetramethylammoniumjodid in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jod (WELTZIEN, A. 99, 1; SI., SM.; vgl. auch OLIVARI, R. A. L. [5] 17 II, 720). Dunkelgrüngraue, metallglänzende monoklin prismatische (SCHABUS, A. 99, 3; LÜDECKE, A. 240, 92; RAMMELSBURG; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 311) Krystalle. F:  $126-127^\circ$  (SI., SM.),  $130^\circ$  (GEUTHER, A. 240, 68),  $191^\circ$  (STRÖMHOLM, J. pr. [2] 67, 348). Wäsr. Ammoniak wirkt auf das gepulverte Pentajodid oder seine konz. wäsr. alkoh. Lösung ein unter Bildung der dunkelgrünen bis braunschwarzen Verbindung  $C_4H_{12}N_2I_5 = C_4H_{12}N \cdot I + 2I + NHI_2$  (?). [Explodiert bei starkem Reiben oder beim Erhitzen, ist unlöslich in Wasser und Alkohol] (STA., Ann. d. Physik 119, 438; J. 1863, 406). —  $C_4H_{12}N \cdot I + 8I$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Tetramethylammoniumjodid und 8 At.-Gew. Jod durch Erwärmen mit kalt gesättigter alkoh. Jodlösung (GEUTHER, A. 240, 68; vgl. auch OLIVARI, R. A. L. [5] 17 II, 720). Metallisch glänzende, grüne, rhombische (?) (LÜDECKE, A. 240, 85; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 311) Blättchen. F:  $108^\circ$  (STRÖMHOLM, J. pr. [2] 67, 348),  $110^\circ$  (G.). Geht durch Schütteln mit Äther direkt in das Pentajodid  $C_4H_{12}N \cdot I + 4I$  über (STR.). —  $C_4H_{12}N \cdot I + 2CHI_3$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Wasser. Zerfällt beim Kochen mit  $CS_2$  in die Komponenten. Riecht nach Jodoform (STAHLSCHEIDT, Ann. d. Physik 119, 424; J. 1863, 404). — Hydrosulfid. Zerfließlich. Zersetzt sich bei ca.  $200^\circ$  in Trimethylamin und Methylmercaptan (LAWSON, COLLIE, Soc. 53, 634). —  $C_4H_{12}N \cdot ClO_4$ . Tetragonale Krystalle (aus Wasser) (GOSSNER, SLAVIK; vgl. Groth, Ch. Kr. 2, 174). D: 1,379 (Go.). — Jodat. Vgl. darüber WELTZIEN, A. 99, 5. — Saures Sulfat. Etwas zerfließliche Krystalle. Schmilzt bei  $180^\circ$  unter Abgabe von Krystallwasser; der Rückstand zersetzt sich oberhalb  $300^\circ$  (L., C., Soc. 53, 634). —  $(C_4H_{12}N)_2SO_4$  (bei  $160^\circ$ ). Sehr zerfließliche Krystalle. Schmilzt bei  $280^\circ$  unter Zersetzung. Zerfällt bei  $290^\circ$  nach der Gleichung:  $[(CH_3)_3N]_2SO_4 = (CH_3)_3N + CH_3 \cdot O \cdot SO_3 \cdot O \cdot N(CH_3)_3$  (L., C., Soc. 53, 631). —  $(C_4H_{12}N)_2CrO_4$ . Hellgelbe, rhombische bipyramidale (HJORTDAHL, J. 1882, 475; Z. Kr. 6, 468; vgl. Groth, Ch. Kr. 2, 350) Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $(C_4H_{12}N)_2CrO_7$ . Rotgelbe, rhombische bipyramidale (H.; vgl. Groth, Ch. Kr. 2, 591) Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — Überchromsaures Salz  $C_4H_{12}N \cdot CrO_5$ . Darst. In ca.  $\frac{1}{2}$  Liter gekühlter ätherischer Überchromsäurelösung werden ca. 10 ccm einer 10%igen wäsr. Lösung von reinem Tetramethylammoniumhydroxyd eingegeben (WIEDE, B. 31, 3140). Dunkelvioletter krystallinischer Niederschlag. Löslich in Wasser. Silbernitrat und Bariumchlorid setzen unter Fällung der betreffenden Oxyde Überchromsäureanhydrid in Freiheit. —  $C_4H_{12}N \cdot MnO_4$ . Violette tetragonale (GOSSNER; SLAVIK; vgl. Groth, Ch. Kr. 2, 174) Prismen. D: 1,541 (Go.). —  $C_4H_{12}N \cdot NO_3$ . Trigonale (v. LANG, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 55 II, 417; vgl. Groth, Ch. Kr. 2, 71, 78) Blätter (aus heißem Alkohol). Äußerst löslich in Wasser; löslich bei  $11^\circ$  in 30,5 Tln. 94%igem Alkohol; leichter in kochendem Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 330). — Phosphat. Zerfließlich. Zersetzt sich bei hoher Temperatur unter Bildung von Trimethylamin und Methylalkohol (LAWSON, COLLIE, Soc. 53, 634). — Saures Carbonat. Zerfließliche Krystalle. Zersetzt sich oberhalb  $180^\circ$  in Trimethylamin, Methylalkohol und  $CO_2$  (L., C., Soc. 53, 633). — Borat. Vgl. darüber: L. SPIEGEL, T. SPIEGEL, C. 1904 II, 1611.

Salze des Tetramethylammoniumhydroxyds mit organischen Säuren. Methylschwefelsaures Salz.  $C_4H_{12}N \cdot O \cdot SO_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Tetramethylammoniumsulfat auf  $290^\circ$  (LAWSON, COLLIE, Soc. 53, 631). Zerfließliche Krystalle. — Formiat („Forgenin“)  $C_4H_{12}N \cdot O \cdot CHO$ . Hygroskopische Krystallmasse. Ist in trockener Luft sowie in Lösung haltbar. Zersetzt sich oberhalb  $200^\circ$  (VANZETTI, C. 1906 II, 1247). Physiologische Wirkung: V.; PROGININI, C. 1907 I, 651. — Cyanid  $C_4H_{12}N \cdot CN$ . Prismen. Verflüchtigt sich bei längerem Erhitzen (CLAUS, MEROX, B. 16, 2743) auf  $225-227^\circ$ , ohne zu schmelzen (THOMPSON, B. 16, 2339). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (TH.; CL., M.). Selbst die schwächsten Säuren scheiden Blausäure ab (TH.). — Acetat. Zerfließliche Nadeln. F: ca.  $70^\circ$ . Zersetzt sich bei  $190^\circ$  bis  $200^\circ$  in Trimethylamin und Methylacetat (LAWSON, COLLIE, Soc. 53, 630). — Saures Acetat  $C_4H_{12}N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_4O_2$ . B. Durch Erhitzen von Trimethylamin mit der molekularen Menge Methylacetat auf  $170^\circ$  (WILLSTÄTTER, KAHN, B. 35, 2760). Schmilzt unscharf bei  $90^\circ$ ; zersetzt sich bei ca.  $195^\circ$ . — Oxalat  $C_4H_{12}N \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot NC_2H_5$  (bei  $160^\circ$ ). Zerfließlich. Sublimiert und zersetzt sich oberhalb  $360^\circ$ , ohne zu schmelzen (L., C., Soc. 53, 632). — Methylsteroxalsaures Salz  $C_4H_{12}N \cdot O \cdot N = C_7H_{15}N \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Trimethylamin mit Oxalsäuredimethylester auf  $115-120^\circ$  (W., K.). Krystallinisch. Erweicht bei  $100^\circ$ , verflüssigt sich bei  $125^\circ$ , zersetzt sich gegen  $140^\circ$ . — Pikrat s. Syst. No. 523.

Additionelle Verbindungen aus Tetramethylammoniumsalzen und anorganischen Salzen usw.  $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{CuCl}_2$ . Etwas zerfließliche, braungelbe, rhombisch bipyramidale (TORSÖE, *Z. Kr.* 8, 259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 348) Prismen. —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{CN} + \text{AgCN}$ . Etwas zerfließliche Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei  $211-212^\circ$  (THOMPSON, *B.* 16, 2341), bei  $208^\circ$  (unter Zersetzung) (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2743). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (TH.). Zerfällt bei der trocknen Destillation unter Bildung von Trimethylamin, Acetonitril, Methylisocyanid und Silbercyanid (TH.). Wird von Säuren unter Bildung von Silbercyanid und Cyanwasserstoff zerlegt. —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Tetragonale (TORSÖE, *Z. Kr.* 8, 259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 449) Krystalle. Schwer löslich.

$2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Br} + \text{CdBr}_2$ . Prismen (RAGLAND, *Am.* 22, 432). —  $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + \text{CdI}_2$ . Federförmige Krystalle (R.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{CdCl}_2$ . Hexagonale (KING, *Am.* 22, 432) Prismen (R.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Br} + \text{CdBr}_2$ . Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (R.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + \text{CdI}_2$ . Krystallinische Körner. Schwer löslich in kaltem Wasser (R.). —  $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Zerfließliche, rhombisch bipyramidale (TORSÖE, *J.* 1883, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 348) Krystalle. —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{HgCl}_2$  (vgl. auch STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 66, 469). Monoklin prismatische (pseudo-hexagonale) (T., *Z. Kr.* 8, 261; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 371) Krystalle. Sehr wenig löslich (T.). —  $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + \text{HgI}_2 + \text{HgI}(\text{OH})$ . B. Beim Kochen von Tetramethylammoniumjodid mit einer essigsäuren Lösung von Quecksilbercyanid (AULD, HANTZSCH, *B.* 38, 2686). Schwachgelbe Krystalle (aus Wasser). F:  $246^\circ$ . Etwas löslich in Wasser. Spaltet leicht  $\text{HgI}_2$  ab. —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + \text{HgI}_2$ . B. Durch Einw. von Quecksilber auf eine heiße alkoholische Lösung von Tetramethylammoniumtrijodid  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + 2\text{I}$  (RISZE, *A.* 107, 223). Aus schmelzbarem Präcipitat  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$  und Methyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbade (ZIPKIN, *C.* 1909 II, 1914). Aus unschmelzbarem weißem Präcipitat, Methyljodid und Methylalkohol auf dem Wasserbade (E. SCHMIDT, *C.* 1907 II, 1593). Blaßgelbe Krystalle. F:  $241-242^\circ$  (Z., SCH.). Ziemlich löslich in heißem Methylalkohol, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (SCH.). Löslich in Kaliumjodidlösung (SCH.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + \text{Hg}(\text{CN})_2$ . B. Aus Tetramethylammoniumjodid und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2738). Farblose Krystalle. Die wäbr. Lösung wird durch Natronlauge und durch Salzsäure nicht gefällt (CL., M.). Liefert mit verdünnter Salpetersäure  $\text{HgI}_2$  (A., H.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{CN} + \text{Hg}(\text{CN})_2$ . Säulen. F:  $275^\circ$  (CL., M., *B.* 16, 2743). Gibt beim Kochen in wäbr. Lösung mit  $\text{HgI}_2$  das Salz  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + \text{Hg}(\text{CN})_2$ . —  $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + 3\text{HgI}_2$ . B. Bei der Einw. von Quecksilber auf eine heiße alkoholische Lösung von Tetramethylammoniumpentajodid  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + 4\text{I}$  (RISZE). Aus unschmelzbarem weißem Präcipitat, Methyljodid und Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (SCH., *C.* 1907 II, 1593). Zitronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $187^\circ$  (SCH.). —  $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + 3\text{HgI}_2 + \text{HgI}(\text{OH})$ . B. Beim Kochen von Tetramethylammoniumjodid mit einer essigsäuren Lösung von Quecksilbercyanid (A., H., *B.* 38, 2686). Gelbe Säulen (aus Aceton). F:  $187-188^\circ$ . Unlöslich in Wasser. —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + 6\text{HgCl}_2$ . Zur Zusammensetzung vgl. STR., *J. pr.* [2] 66, 466, 468. Hexagonal-rhomboidrische (TORSÖE, *Z. Kr.* 8, 261; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 394) Krystalle. Schwer löslich (T.). Geht beim Behandeln mit Äther in das Salz  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{HgCl}_2$  über (STR.).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{SnCl}_4$ . Nadeln (COOK, *Am.* 22, 439). —  $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{SnCl}_4$ . Krystalle (aus heißer verdünnter Salzsäure) (C.). —  $4\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + 3\text{PbI}_2$ . Seideartige, stark doppelbrechende Prismen. Löslich in siedendem Wasser (MOSNIER, *A. ch.* [7] 12, 385).

$3\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{I} + 2\text{BiI}_3$ . Zinnberroter, amorpher Niederschlag (KRAUT, HABERLAND, *A.* 210, 316). — Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{I}_3\text{Bi}_2$  s. S. 54.

$2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{SeO}_2$ . An der Luft zerfließliche, gelbliche Tafeln. Scheidet am Licht langsam etwas Selen aus; wird durch Wasser zersetzt (CARNEVALI, *R. A. L.* [5] 17 II, 387). —  $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{MoOCl}_4$ . Grüne Krystalle (NORDENSKJÖLD, *B.* 34, 1574). —  $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{UO}_2\text{Cl}_2$ . Wenig zerfließliche, grünlichgelbe, quadratische (SACHS, *B.* 37, 470) Krystalle. 100 g der wäbr. Lösung enthalten bei  $29,8^\circ$  41,37 g, bei  $80,7^\circ$  42,25 g Salz. Fluoresciert kräftig (RIMBACH, *B.* 37, 470).

$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 13\text{H}_2\text{O}$ . B. Man neutralisiert eine wäbr. Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd genau mit Ferrocyannwasserstoff und dunstet im Vakuum ein (BAERT, *B.* 8, 1484). Gelbe Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Ein krystallisiertes Salz aus den Mutterlaugen enthält nur  $10\text{H}_2\text{O}$ . —  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_2\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Fällen einer stark schwefelsäuren Lösung von Tetramethylammoniumjodid mit Kaliumferrocyanid (E. FISCHER, *A.* 190, 186). Aus Tetramethylammoniumchlorid und Ferrocyannwasserstoff in konz. wäbr. Lösung (WAGENER, TOLLENS, *B.* 39, 418). Hellgrüne Krystalle (aus heißem Wasser) (W., T.). Zersetzt sich bei ca.  $175^\circ$  (W., T.). —  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Silberferrocyanid und einer unzureichenden Menge Tetramethylammoniumjodid in Wasser (BERNHEIMER, *B.* 12, 406). Hygroskopische gelbe Blättchen. Ziemlich zersetzlich. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in warmem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther. —  $[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_5\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Tetramethylammoniumchlorid und Ferrocyannwasserstoff in konz. wäbr. Lösung (W., T., *B.* 39, 417). Orangegelbe Täfelchen

(aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei ca.  $175^\circ$ . Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. —  $[C_4H_{12}N]_2[Fe(NO)(CN)_5] + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Aus Nitroprussid-silber und der äquivalenten Menge kalt gesättigter Tetramethylammoniumjodidlösung (BERNHIMER, J. 1880, 396). Rubinrote Prismen. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. —  $[C_4H_{12}N][Fe_4(NO)_3S_3]$ . B. Aus einer konz. Lösung von  $Na[Fe(NO)_2S_3]$  durch eine Lösung von Tetramethylammoniumchlorid bei  $70^\circ$  (BELLUCCI, CARNEVALI, R. A. L. [5] 16 I, 657; G. 37 II, 25). Triklone (ZAMBONINI, R. A. L. [5] 16 I, 657; G. 37 II, 26) Krystalle (aus Aceton).  $D^{20}_D$ : 2,056 (Z.). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Beständig gegen siedende 50%ige Kalilauge. —  $[C_4H_{12}N]_2[Co(CN)_6] + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Hellgelbe Tafeln (CLAUS, MERCK, B. 16, 2744). —  $[C_4H_{12}N]_2H[Co(CN)_6] + 2H_2O$ . Täfelchen (aus Wasser). Beginnt bei ca.  $203^\circ$ , sich unter Violettfärbung zu zersetzen. In Wasser mit saurer Reaktion löslich, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (WAGENER, TOLLENS, B. 39, 417).

$2C_4H_{12}N \cdot CN + Pt(CN)_2$ . Monokline (SLAVIK, Z. a. Ch. 53, 136) Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Glühen unter Bildung von Platinschwamm. Silbernitrat, fällt quantitativ Silberplatinocyanür (MILBAUER, Z. a. Ch. 53, 135). —  $2C_4H_{12}N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orange gelbe reguläre (KLEIN, A. 181, 368; LÜDECKE, Z. Kr. 4, 326; TOPSÖE, Z. Kr. 8, 259; RIES, Z. Kr. 36, 360) Oktaeder. D: 1,811 (R.). Sehr wenig löslich (T.). —  $2C_4H_{12}N \cdot Br + PtBr_4$ . Karmoisinrote reguläre (T.) Oktaeder. Ziemlich schwer löslich (T.).

Verbindung  $C_{11}H_{24}N_3I \cdot Bi_2$ . B. Aus Tetramethylammoniumjodid und Jodwismut-jodkaliumlösung (PRESCOTT, Am. Soc. 20, 97). — Orange gelbe Krystalle (aus Salzsäure). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Eisessig, Äther, Chloroform und Benzol.

b) Kuppelungsprodukte aus Methylamin und Oxoverbindungen.

**Oxymethyl-methylamin, Methylaminomethanol, Methylaminomethylalkohol**  $C_2H_5ON = CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Methylamin und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in wäbr. Lösung (HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 28, 359; B. 28 Ref., 851). — Etwas zähe Flüssigkeit.  $D^{20}_D$ : 0,9524. Löslich in Wasser. — Wird von festem Kaliumhydroxyd in Trimethyltrimethylen-triamin  $CH_3 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot N(CH_3) \\ CH_2 \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle CH_3$  (Syst. No. 3796) verwandelt.

**Oxymethyl-dimethylamin, Dimethylaminomethanol, Dimethylaminomethylalkohol**  $C_4H_{10}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 1 Mol.-Gew. Dimethylamin in wäbr. Lösung unter Kühlung (HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 28, 366; B. 28 Ref., 852). — Stechend riechendes Öl, das im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch nicht erstarrt.  $D^{20}_D$ : 0,8170. Löslich in Wasser. Bei der Destillation entsteht Tetramethylmethylen-diamin  $CH_3[N(CH_3)_2]_2$ . Dieses entsteht auch bei der Einw. von festem Kaliumhydroxyd oder von wäbr. Dimethylaminlösung. Bei der Einw. von HCN in wäbr. Lösung entsteht Dimethylaminoacetonitril. —  $NaC_2H_5ON$ . Weißes Pulver. Wird durch Wasser zersetzt.

**Bis-[dimethylamino]-methan, Tetramethyldiaminomethan, N.N.N'.N'-Tetra-methyl-methylen-diamin**  $C_4H_{12}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in gekühlter wäbr. Lösung (HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 26, 203; B. 26 Ref., 934). Aus Dimethylaminomethylalkohol bei der Destillation, bei der Einw. von festem Kaliumhydroxyd oder von wäbr. Dimethylaminlösung (H., Bull. Acad. roy. Belgique [3] 26, 368; B. 26 Ref., 852). — Flüssigkeit von stechendem Geruch, die im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch nicht erstarrt. Kp:  $85^\circ$ ;  $D^{20}_D$ : 0,7491; löslich in Wasser (H., Bull. Acad. roy. Belgique [3] 26, 203; B. 26 Ref., 934). — Liefert bei der Einw. von Bromcyan in ätherischer Lösung Dimethylcyanamid neben einer hellgelben, festen, äther-unlöslichen Substanz, die an der Luft in Dimethylammoniumbromid übergeht (v. BRAUN, RÖVER, B. 36, 1197).

**Trimethyl-oxymethyl-ammoniumhydroxyd, Formocholin**  $C_4H_{12}O_2N = (CH_3)_3N(CH_2 \cdot OH) \cdot OH$ . B. Aus Trimethyl-jodmethyl-ammoniumjodid durch 14-tägiges Kochen mit feuchtem Silberoxyd, neben Tetramethylammoniumhydroxyd (A. W. HOFMANN, C. r. 49, 884; J. 1859, 377; E. SCHMIDT, LITTELSCHIED, A. 337, 74). — Hygroscopische krystallinische Masse. Absorbiert begierig  $CO_2$  (SCH., L.). —  $C_4H_{12}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. Schmilzt noch nicht bei  $250^\circ$  (SCH., L.). — Quecksilberdoppelsalz. Krystalle. Schmilzt noch nicht bei  $250^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH., L.). —  $2C_4H_{12}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Oktaedrische Krystalle (H.; SCH., L.). Schmilzt gegen  $230^\circ$  unter Zersetzung (SCH., L.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH., L.).

**Trimethyl-methoxymethyl-ammoniumhydroxyd**  $C_4H_{12}O_2N = (CH_3)_3N(CH_2 \cdot O \cdot CH_2) \cdot OH$ . Chlorid  $C_4H_{12}ON \cdot Cl$ . B. Durch Einw. von Chlor-dimethyläther auf Trimethylamin in Alkohol (LITTELSCHIED, A. 316, 162) oder Äther (L., THOMAS, A. 334, 12, 50). Spieße. —

$C_6H_4ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Viereckige Blättchen. F: 235–236° (L.). –  $2C_6H_4ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Hellrotbraune Säulen. F: 228–229° (L.; L., Th.). – Pikrat s. Syst. No. 523.

**Trimethyl-äthoxymethyl-ammoniumchlorid**  $C_6H_{16}ONCl = (CH_3)_3N(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)Cl$ . B. Aus Trimethylamin und Chlormethyl-äthyl-äther in absolutem Äther (LITTSCHIED, THIMME, A. 334, 63). – Krystalle. Physiologische Wirkung: H. MEYER, A. 337, 50; Ar. 342, 714. –  $C_6H_{16}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Blätter. F: 139° (L., Th.). –  $2C_6H_{16}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Blätter. F: 230° (L., Th.). – Doppelsalz des Platinsalzes mit salzsaurem Trimethylaminplatinchlorid  $2C_6H_{16}ON \cdot Cl + 2C_2H_5N + 2HCl + 2PtCl_4$ . Gelbes krümeliges Salz. F: 226°. Gibt mit 10%iger Natronlauge das Salz  $2C_6H_{16}ON \cdot Cl + PtCl_4$  (L., Th.).

**Bis-[dimethylaminomethoxymethyl]-äther-bis-chlormethylat**  $C_{10}H_{26}O_3N_2Cl_2 = (CH_3)_2NCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot NCl(CH_3)_2$ . B. Aus Trimethylamin und Bis-[chlormethoxymethyl]-äther (Bd. I, S. 581) (LITTSCHIED, A. 316, 170). –  $C_{10}H_{26}O_3N_2Cl_2 + 2AuCl_3$ . F: 204° (L., THIMME, A. 334, 20). –  $C_{10}H_{26}O_3N_2Cl_2 + PtCl_4$  (bei 100°). Amorph, hellgelber Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (L.; L., Th.).

**Formaldehyd-bis-[dimethylaminomethyl]-acetal-bis-chlormethylat**  $C_8H_{24}O_3N_2Cl_2 = (CH_3)_2NCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot NCl(CH_3)_2$ . B. Aus Trimethylamin und Formaldehyd-bis-[chlormethyl]-acetal, das neben anderen Produkten bei der Einw. von HCl auf wäßr. Formaldehydlösung entsteht (L., Th., A. 334, 17, 33). –  $C_8H_{24}O_3N_2Cl_2 + 2AuCl_3$ . Krystalle. Schmilzt oberhalb 250°. –  $C_8H_{24}O_3N_2Cl_2 + PtCl_4$ . Krystalle. F: 235–240°.

**Bis-[dimethylaminomethyl]-äther-bis-chlormethylat**  $C_8H_{22}ON_2Cl_2 = (CH_3)_3NCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot NCl(CH_3)_2$ . B. Aus Bis-chlormethyl-äther  $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$  und Trimethylamin in Alkohol (LITTSCHIED, A. 316, 162ff.) oder in Äther (L., THIMME, A. 334, 13). –  $C_8H_{22}ON_2Cl_2 + 2AuCl_3$ . Blättchen. F: 244°. Sehr wenig löslich in siedendem salzsäurehaltigem Wasser (L., A. 316, 162, 164; L., Th., A. 334, 17). –  $C_8H_{22}ON_2Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$ . Rötlichgelbe vierseitige Blättchen. Schmilzt unscharf bei 232° (L., A. 316, 163). Ziemlich schwer löslich in heißem salzsäurehaltigem Wasser (L., Th., A. 334, 13).

**Bis-[dimethylaminomethyl]-äther-bis-brommethylat**  $C_8H_{22}ON_2Br_2 = (CH_3)_3NBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot NBr(CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von Bis-brommethyl-äther auf Trimethylamin in ätherischer Lösung unter guter Kühlung (LITTSCHIED, A. 316, 191). – Blättrige Krystalle mit  $1H_2O$  (aus absolutem Alkohol + trockenem Äther). Schmilzt wasserfrei bei 205°. Zerfließt sehr leicht an der Luft.

**Trimethyl-brommethyl-ammoniumhydroxyd**  $C_4H_{12}ONBr = (CH_3)_3N(CH_2Br) \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht bei mehrtägigem Stehen von Methylbromid mit Trimethylamin in Alkohol (E. SCHMIDT, LITTSCHIED, A. 337, 73). – Die freie Base ist eine strahlig-krystallinische, hygroskopische Masse. –  $C_4H_{11}BrN \cdot Br$ . Spieße (aus absolutem Alkohol). F: 160°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° entstehen Tetramethylammoniumbromid, Dimethylammoniumbromid und Formaldehyd (SCH., L., A. 337, 76). –  $2C_4H_{11}BrN \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. F: 199°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. –  $2C_4H_{11}BrN \cdot Br + PtCl_4$ . Rote Krystalle. Schmilzt bei 208° unter Schwärzung.

**Trimethyl-jodmethyl-ammoniumhydroxyd**  $C_4H_{12}ONI = (CH_3)_3N(CH_2I) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus äquimolekularen Mengen Trimethylamin und Methyljodid in alkoholischer Lösung (E. SCHMIDT, LITTSCHIED, A. 337, 69; A. W. HOFMANN, C. r. 49, 884; J. 1859, 376); das Jodid wird durch Silberoxyd in die freie Base verwandelt (H.). – Krystallinische Masse von stark alkalischer Reaktion (SCH., L.). Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, Ph. Ch. 13, 300. – Beim Kochen mit überschüssigem Silberoxyd entsteht Trimethyl-oxymethyl-ammoniumhydroxyd und Tetramethylammoniumhydroxyd (H.; SCH., L.). – Chlorid. Etwas hygroskopische Tafeln. F: 178–179° (SCH., L.). –  $C_4H_{11}IN \cdot I$ . Tafeln (aus Wasser). F: 228–229° (SCH., L.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (SCH., L.). Liefert mit alkoholischem Trimethylamin Tetramethylammoniumjodid, Formaldehyd und Dimethylamin (SCH., L.; vgl. H.). – Pikrat s. Syst. No. 523. –  $C_4H_{11}IN \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. F: 249°. Schwer löslich in Wasser (SCH., L.). –  $C_4H_{11}IN \cdot Cl + HgCl_2$ . Nadeln (aus heißem Wasser). F: 174–175°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (SCH., L.). –  $2C_4H_{11}IN \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbbraune Nadeln oder Blättchen. F: 235° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (SCH., L.; vgl. H.).

**Trimolekulares Methyl-methylamin**  $C_6H_{15}N_3 = (CH_3 \cdot N \cdot CH_2)_3 = CH_3 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot N(CH_3) \\ CH_2 \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle \cdot CH_2$  s. Syst. No. 3796.

**Dimethyl-bis-[methoxymethyl]-ammoniumchlorid**  $C_6H_{16}O_2NCl = (CH_3)_2N(CH_2 \cdot O \cdot CH_3)_2Cl$ . B. Aus Dimethylamin und Chlordimethyläther in absolutem Äther (LITTSCHIED, THIMME, A. 334, 57). – Zerfließliche Krystalle. –  $C_6H_{16}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Spießige Blättchen. F: 86–88°. –  $2C_6H_{16}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Tafeln. F: 197°. Leicht löslich. Löst sich in Natronlauge ohne Entwicklung von Dimethylamin. – Doppelsalze des Platinsalzes mit salzsaurem Dimethylaminplatinchlorid:  $2C_6H_{16}ON \cdot Cl + 4C_2H_5N + 4HCl$



+ 3 PtCl<sub>4</sub>. Nadeln. F: 202–204°. Entwickelt beim Lösen in Natronlauge Dimethylamin.  
 — 2 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ON·Cl + 6 C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N + 6 HCl + 4 PtCl<sub>4</sub>. Rosetten. F: 212–214°. Entwickelt beim Lösen in Natronlauge Dimethylamin.

**Trimethyl- $[\alpha,\beta$ -dibrom-äthyl]-ammoniumhydroxyd**, Neurindibromid C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>ONBr<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(CHBr·CH<sub>2</sub>Br)·OH. *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethyl-vinyl-ammoniumchlorid (bezw. -bromid) in Alkohol und Brom (BODE, A. 267, 278). — C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>N·Cl. *B.* Aus dem Bromid in Wasser durch Silberchlorid (*B.*). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. — C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>N·Br. Blättchen (aus Wasser). F: 165°. Leicht löslich in Wasser. Alkoholische Kalilauge erzeugt Trimethyl- $[\beta$ -brom-vinyl]-ammoniumbromid (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(CH:CHBr)Br (*B.*). Silberoxyd spaltet sofort Trimethylamin ab (*B.*). Beim Kochen mit Silbernitratlösung entsteht Trimethyl- $[\beta$ -brom-vinyl]-ammoniumnitrat (*E. SCHMIDT, WAGNER, A. 337, 65*). — C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>N·Br + 2 Br. Rotbraune Krystalle. F: 73° (*B.*). — C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>N·Cl + AuCl<sub>3</sub>. Goldgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 216°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Zersetzt sich am Licht (*B.*). — 2 C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>N·Cl + PtCl<sub>4</sub>. Orangefarbige Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (*B.*).

**Trimethyl- $[\alpha,\beta,\beta$ -tribrom-äthyl]-ammoniumbromid** C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NBr<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(CHBr·CHBr<sub>2</sub>)Br. *B.* Aus Trimethyl- $[\beta$ -brom-vinyl]-ammoniumbromid (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(CH:CHBr)Br und Brom in Chloroform (BODE, A. 267, 285). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

**$[\beta,\gamma,\gamma$ -Trinitro-propylden]-methylamin**,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trinitro-propionaldehyd-methylimid C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>·N:CH·CH(NO<sub>2</sub>)·CH(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Das Monokaliumsalz entsteht aus dem Dikaliumsalz des  $\alpha,\beta,\beta$ -Trinitro-propionaldehyds in ammoniakalischer Suspension durch überschüssiges Methylammoniumchlorid; beim Ansäuern seiner gesättigten wäbr. Lösung mit Salzsäure erhält man das freie Imid (TORREY, BLACK, *Am. 24, 463*). — Weiße Krystalle (aus Aceton + Äther). Leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — KC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Hellgelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Explodiert beim Erhitzen. — K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. *B.* Aus dem Monokaliumsalz durch Auflösen in Kalilauge. Gelbe Krystalle.

**Trimethyl- $[\alpha,\beta$ -dibrom-isobutyl]-ammoniumhydroxyd** C<sub>7</sub>H<sub>19</sub>ONBr<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N[CHBr·CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·OH. *B.* Das Perbromid (s. u.) entsteht aus Trimethyl- $[\beta,\beta$ -dimethyl-vinyl]-ammoniumbromid mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung; es geht beim Erwärmen mit Alkohol in das Bromid über (*E. SCHMIDT, KLEINE, A. 337, 92*). — Das Bromid gibt bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd Trimethyl- $[\alpha$ -brom- $\beta,\beta$ -dimethyl-vinyl]-ammoniumhydroxyd (s. S. 57). — Salze: C<sub>7</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>N·Br. Blättchen (aus absolutem Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser. — C<sub>7</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>N·Br + 2 Br. Rotbraune Krystallmasse. — C<sub>7</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>N·Cl + AuCl<sub>3</sub>. Nadeln. F: 145°. — 2 C<sub>7</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>N·Cl + PtCl<sub>4</sub>. Orangerote Schuppen. F: 212–213°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Trimethyl- $[\alpha,\beta$ -dibrom- $\alpha,\beta$ -dimethyl-propyl]-ammoniumbromid** C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>NBr<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N[CBr(CH<sub>3</sub>)·CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Br.

**Oktabromid** C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>8</sub>N·Br + 8 Br. *B.* Aus Trimethyl-[trimethylvinyl]-ammoniumbromid und überschüssigem Brom in Chloroform-Lösung (*E. SCHMIDT, KLEINE, A. 337, 101*). Blättrige Krystalle. Wird von warmem Alkohol zerlegt.

**Methylisocyanid**, Methylcarbylamin, Acetoisonitril C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N = CH<sub>3</sub>·N:C<. *B. u. Darst.* Man zersetzt die Doppelverbindung CH<sub>3</sub>·NC + AgCN, welche sich beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Silbercyanid mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid auf 120° bildet, mit Kaliumcyanidlösung (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 215). Entsteht ziemlich reichlich neben Acetonitril durch Schütteln von Dimethylsulfat mit konz. wäbr. Cyankaliumlösung unter 0° (KAUFLEDER, POMERANZ, M. 22, 494). Entsteht auch bei der Einw. von Methyljodid auf Knallquecksilber (CALMELS, J. pr. [2] 30, 319). Aus Diazomethan und Blausäure, neben Acetonitril (PERATONER, PALAZZO, R. A. L. [5] 16 II, 436, 510; G. 38 I, 107).

Farblose bewegliche Flüssigkeit, die in reinem Zustande angenehm nach Acetonitril riecht und im Schlund ein Gefühl unerträglicher Bitterkeit hervorruft (GAU.). Der Geruch der unreinen Substanz ist brechenenerregend (GAU.). Brennt mit blauer, grünesümmter Flamme (GAU.). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei –45° (GAU.). K<sub>P<sub>760</sub></sub>: 59,6° (GAU.; LEMOULT, C. r. 143, 902; GUILLEMEAU, A. ch. [8] 14, 410). D<sub>4</sub>: 0,7557 (GAU.). — Löst sich in ca. 10 Tln. Wasser bei 15° (GAU., C. r. 66, 1214). — Bildungswärme: –26,7 Cal. (LEMOULT,

*C. r.* 143, 902). — 28 Cal. (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] 14, 411). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 318,7 Cal. (LEM., *C. r.* 143, 902), 320,1 Cal. (GUI., *A. ch.* [8] 14, 410; vgl. LEM., *C. r.* 148, 1603).

Methylisocyanid explodiert leicht (LEMOULT, *C. r.* 143, 903). Quecksilberoxyd führt bei 45–50° das Methylisocyanid in Methylisocyanat  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{CO}$  über (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 229; *A.* 149, 313); erwärmt man das Gemisch auf 160°, so erhält man eine Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  (s. u.) (GAU., *A. ch.* [4] 17, 231; *A.* 149, 315). Läßt man Quecksilberoxyd auf eine ätherische Lösung von Methylisocyanid einwirken, so entsteht eine Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  (s. u.) (GAU., *A. ch.* [4] 17, 232; *A.* 149, 315). Methylisocyanid liefert bei der direkten Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 160° hauptsächlich Dimethylamin neben etwas Ammoniak, Äthylamin und Diäthylamin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 144, 955; *Bl.* [4] 1, 613; *A. ch.* [8] 16, 94; vgl. auch GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 226). Wasser und Alkalien bewirken erst bei längerem Erhitzen auf 180° Spaltung in Methylamin und Ameisensäure (GAU., *A. ch.* [4] 17, 218). Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt dieselbe Spaltung unter dem Einfluß von wäßr. Mineralsäuren (GAU., *A. ch.* [4] 17, 221). Als erstes Produkt der Wasseranlagerung kann bisweilen N-Methylformamid isoliert werden (GAU., *A. ch.* [4] 17, 220, 222). — Methylisocyanid wirkt auf Essigsäure als wasserentziehendes Agens unter Bildung von N-Methylformamid und Essigsäureanhydrid:  $\text{CH}_3 \cdot \text{NC} + 2\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO} + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$  (GAU., *A. ch.* [4] 17, 224; *A.* 151, 241). Durch Erwärmen von Methylisocyanid mit Benzoylchlorid auf 100° und darauf folgenden Zusatz von Wasser wird Benzoylameisensäuremethylamid erhalten (NEF, *A.* 280, 292). Reaktion von Methylisocyanid mit Methyljodid: GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 226; LUBAWIN, *Jk.* 17, 194; WADE, *Soc.* 81, 1609. Methylisocyanid läßt sich durch Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in Benzaldehyd überführen (SACHS, LOEY, *B.* 37, 875).

Methylisocyanid ist sehr giftig (CALMELS, *C. r.* 98, 538).

$2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 3\text{HCl}$ . *B.* Aus den Komponenten in Äther (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 222; *A.* 151, 240). Hygroskopische Krystalle. Löslich unter Zersetzung in Wasser und Alkohol. unlöslich in Äther.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{AgCN}$ . Zur Konstitution vgl. WAGNER, *C.* 1903 II, 827. Krystalle. *F.* 75–76° (MAQUENNEScher Block) (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] 14, 424). Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in Alkohol (GUI.). Bildungswärme: GUI. Molekulare Verbrennungswärme: 440,4 Cal. (GUI.).

Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Methylisocyanid mit Quecksilberoxyd, zuletzt auf 160° (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 231; *A.* 149, 313). — Blätter (aus Wasser). Schmilzt und sublimiert teilweise bei 175°. Zersetzt sich bei 250°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Entwickelt mit Kalilauge kein Ammoniak.

Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Methylisocyanid mit Quecksilberoxyd (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 232; *A.* 149, 315). — Krystalle. *F.* 163°. *Kp.* 168°.

Trimethyl- $[\alpha\text{-brom-}\beta\beta\text{-dimethyl-vinyl}]\text{-ammoniumhydroxyd}$   $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ONBr} = (\text{CH}_3)_3\text{N}[\text{CBr}:\text{C}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus Trimethyl- $[\alpha\beta\text{-dibrom-isobutyl}]\text{-ammoniumbromid}$  (*S.* 56) mit feuchtem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* 337, 94). — Sirupartige Masse. — Salze.  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BrN} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Citronengelbe Nadeln. *F.* 126°. Schwer löslich in Wasser. —  $2\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BrN} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefarbene Nadeln. *F.* 203–204°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylaceton-mono-methylimid bezw. 2-Methylamino-penten-(2)-on-(4)  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$  bezw.  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ . *B.* Aus Acetylaceton und Methylamin auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* 31, 1030). — Tafeln. *F.* 45°. *Kp.* 200°. — Kondensiert sich mit Äthylidenacetylaceton unter Bildung von 1.2.4.6-

Tetramethyl-3.5-diacetyl-pyridin-dihydrid-(1.4)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 3203) (KN., R.). Liefert mit Benzalacetessigester auf dem Wasserbade die Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{17} \cdot \text{CH}[\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5] \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 1341) (KN., *B.* 36, 2186).

Trimethyl- $[\alpha\beta\text{-dioxo-äthyl}]\text{-ammoniumchlorid}$ , Isomuscarinchlorid  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ONCl} = (\text{CH}_3)_3\text{N}[\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}] \cdot \text{Cl}$ . *B.* Aus Trimethyl-chloroxyäthyl-ammoniumchlorid  $(\text{CH}_3)_3\text{N}[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})] \cdot \text{Cl}$  (s. bei Neurin, Syst. No. 338) durch Behandeln mit Silberoxyd in der Kälte

und Neutralisieren der erhaltenen Lösung mit Salzsäure (BODE, A. 267, 291). — Physiologische Wirkung: H. MEYER, A. 242, 710. —  $C_2H_5O_2N \cdot Cl + AuCl_3$  (bei 100°). Goldgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 237°. Schwer löslich in kaltem Wasser (B.). —  $2C_2H_5O_2N \cdot Cl + PtCl_4$  (bei 100°). Gelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 264°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (B.).

c) Methylaminderivate von Monocarbonsäuren.

**Ameisensäure-methylamid, N-Methyl-formamid, Formylmethylamin**  $C_2H_5ON = CH_2 \cdot NH \cdot CHO$ . B. Bei der Destillation von ameisen saurem Methylamin (LINNEMANN, J. 1869, 601). Aus Methylisocyanid durch Eisessig (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 224; A. 151, 241). — Flüssig. Kp: 180–185° (G.).  $D^{10}_4$ : 1,011 (L.). Löslich in Wasser und Alkohol (G.; L.), unlöslich in Äther (L.). — Wird von Kali bei 100° in Ameisensäure und Methylamin gespalten (G.). Phosphorpentoxyd gibt Methylamin, Kohlenoxyd und etwas Cyanwasserstoff (L.).

**Ameisensäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-formamid, Formyldimethylamin**  $C_3H_7ON = (CH_3)_2N \cdot CHO$ . B. Durch Destillation von ameisen saurem Kalium mit trockenem salzsaurem Dimethylamin (VERLEY, Bl. [3] 9, 692). Bei der Destillation von N,N-Dimethyl-oxamidsäure (FRANCHIMONT, ROUFFAER, R. 13, 336). — Bleibt bei –55° flüssig (Fr., R.). Kp: 155° (V.); Kp<sub>760</sub>: 153° (korr.) (Fr., R.); Kp<sub>90</sub>: 76° (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 375).  $D^{15}_4$ : 0,9525 (Fr., R.);  $D^{20}_4$ : 0,968 (V.);  $D^{20}_4$ : 0,9484 (Br., Ph. Ch. 22, 388).  $n^{20}_D$ : 1,42649;  $n^{20}_D$ : 1,42938;  $n^{20}_D$ : 1,44254 (Br., Ph. Ch. 22, 389). Mol.-Refr. und -Dispersion: Br., Ph. Ch. 22, 393.

**N,N-Dimethyl-formamidin**  $C_3H_7N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH \cdot NH$ . B. Bei achttägigem Stehen von salzsaurem Formiminoäthyläther mit Dimethylamin in der Kälte (PINNER, B. 16, 1650). —  $C_3H_7N_2 + HCl$ . Glasglänzende zerfließliche Prismen. F: 168–169°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Thioameisensäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-thioformamid, Thioformyldimethylamin**  $C_3H_7NS = (CH_3)_2N \cdot CHS$ . B. Aus N,N-Dimethyl-formamid in Benzol und 2 Mol.-Gew.  $P_2S_5$  auf dem Wasserbad (WILLSTÄTTER, WIRTH, B. 42, 1920). — Hellgelbes, bitter schmeckendes Öl von intensivem Geruch. Kp: 227–228° (korr.); Kp<sub>12</sub>: 96,5–97°.  $D^{15}_4$ : 1,047. Ziemlich leicht löslich in Wasser; unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich.

Verbindung von N,N-Dimethyl-thioformamid mit Methyljodid  $C_3H_7NS + CH_3I$ . B. Aus Thioformyldimethylamin und Methyljodid in Benzol (WILLSTÄTTER, WIRTH, B. 42, 1920). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 122–123°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Zersetzt sich beim Liegen unter Bildung von Mercaptan. Gibt beim Erhitzen mit Alkohol unter Mercaptangeruch Dimethylammoniumjodid.

**N,N'-Dimethyl-formamidin**  $C_3H_7N_2 = CH_3 \cdot N : CH \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von salzsaurem Formiminoäthyläther mit 3 Mol.-Gew. alkoholischem Methylamin unter Kühlung (PINNER, B. 16, 358, 1648). — Salzsaures Salz. Zerfließliche Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Äther (P., B. 16, 358). —  $2C_3H_7N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Monoklin-prismatische rotbraune (Fock, Z. Kr. 20, 340; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 7) Krystalle. Schmilzt bei 172° teilweise unter Gasentwicklung; leicht löslich in Wasser (P., B. 16, 1649).

**Eisigsäure-methylamid, N-Methyl-acetamid, Acetylmethylamin**  $C_3H_7ON = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Essigester und konz. wäbr. Methylaminlösung bei 150° (HOFMANN, B. 14, 2730). Entsteht neben mehreren anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Methylacetylarnstoff  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  (HOFMANN, B. 14, 2729). Durch trockne Destillation von salzsaurem Methylamin mit Kaliumacetat und etwas Essigsäure (VERLEY, Bl. [3] 9, 691). Durch Erwärmen von Acetamid mit alkoholischem Natriumäthylat und methylschwefelsaurem Kalium (TITHEBLEY, Soc. 79, 401). — Nadeln. F: 28°; Kp: 206° (H.). — Verbindet sich leicht mit Äthyljodid (LACHMAN, Am. 18, 607). —  $C_3H_7ON + HNO_3$ . Sehr hygroskopische, durchsichtige Krystalle. F: 58° (FRANCHIMONT, R. 2, 341). Wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt mit höchst konz. Salpetersäure nach der Gleichung:  $C_3H_7ON + 2HNO_3 = N_2O + CH_3 \cdot O \cdot NO_2 + C_2H_5O_2 + H_2O$ .

Verbindung von N-Methyl-acetamid mit Äthyljodid  $C_3H_7ON + C_2H_5I$ . Sehr zerfließliche Nadeln (LACHMAN, Am. 18, 607).

**Trichloressigsäure-methylamid, N-Methyl-trichloracetamid**  $C_3H_6ONCl_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ . B. Aus Äthyltrichloracetat und Methylamin in 30%iger wäbr. Lösung (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 234). — Krystalle (aus Äther). F: 105–106°. Schwer löslich in Wasser. — Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure langsam  $N_2O$ .

**Nitroessigsäure-methylamid**  $C_3H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . — Methylamin-salz  $C_3H_6O_3N_2 + H_2N \cdot CH_3$ . B. Aus Nitroessigester und wäbr. Methylamin bei 100° (RATZ, M. 26, 1491). Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt unscharf bei 120° unter schwacher Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Methylalkohol, weniger leicht in Aceton, schwer in kaltem Chloroform, Äther und Benzol.

**Essigsäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-acetamid**  $C_4H_9ON = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man läßt in der Kälte Acetylchlorid auf Dimethylamin, gelöst in viel Äther, einwirken (FRANCHIMONT, *R.* 2, 332, 342). Neben Cyanursäure beim Kochen von N,N-Dimethyl-harnstoff mit Essigsäureanhydrid (v. D. ZANDE, *R.* 8, 234). — Flüssig.  $Kp_{754}$ : 165,5° (Fr.);  $Kp_{33}$ : 83–84° (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 376).  $D^{20}$ : 0,9405 (Fr.);  $D_4^{20}$ : 0,9434;  $D_4^{25}$ : 0,9409;  $n_D^{25}$ : 1,43436;  $n_D^{20}$ : 1,43708;  $n_D^{15}$ : 1,44976 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 388, 389). Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Salzsäure: HANTZSCH, VOGELN, *B.* 34, 3148. — Wird von höchst konz. Salpetersäure in der Kälte nicht sofort angegriffen; beim längeren Stehen erfolgt Spaltung in Essigsäure und Dimethylnitramin (Fr.). —  $C_4H_9ON + HCl$ . *B.* Man leitet Chlorwasserstoff durch die Benzollösung des Amids (JAZUNSKI, *JK.* 29, 227; *C.* 1897 II, 409). Zerfließliche vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $C_4H_9ON + HCl + AuCl_3 + 5H_2O$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. *F.*: 64° (J.). Zersetzt sich bei 90° unter Ausscheidung von Gold. —  $2C_4H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Zerfließliche rote Krystalle (J.).

**Trichloressigsäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-trichloracetamid**  $C_4H_7ONCl_3 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CCl_3$ . *B.* Man vermischt unter starkem Kühlen die ätherischen Lösungen von Trichloracetylchlorid und Dimethylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 235). — Erstarrt in festem Kohlendioxyd und schmilzt dann bei +12°. Siedet nicht unzersetzt bei 230° bis 233°.  $D^{15}$ : 1,441. Wenig löslich in Wasser.

Über eine andere Verbindung  $C_4H_7ONCl_3$ , die von CLOEZ, *A. ch.* [6] 9, 217, als Trichloracetdimethylamid beschrieben wurde, vgl. bei Dimethylamin, S. 43.

**Dibromessigsäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-dibromacetamid**  $C_4H_7ONBr_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CHBr_2$ . *B.* Aus Dibromessigsäuremethylester und Dimethylamin (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 1383). — Prismen (aus Wasser oder Äther). *F.*: 79–80°.  $Kp_{12}$ : ca. 128°. Reagiert neutral. — Siedende Alkalien spalten Dimethylamin ab.

**Trimethyl-[ $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetrabrom-äthyl]-ammoniumbromid**  $C_7H_{10}NBr_5 = (CH_3)_3N(CBr_2 \cdot CHBr_2) \cdot Br$ . *B.* Aus Trimethyl-acetylenyl-ammoniumbromid  $CH_3 \cdot C \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$  (Syst. No. 339) und Brom (BODE, *A.* 267, 288). — *F.*: 146°.

**N,N'-Dimethyl-acetamidin**  $C_4H_{10}N_2 = CH_3 \cdot N : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ . —  $C_4H_{10}N_2 + HCl$ . *B.* Aus salzsaurem Acetiminooäthyläther und Methylamin (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 112). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 218°. Schwer löslich in Alkohol.

**N-Methyl-diacetamid, Diacetylmethylamin**  $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Entsteht neben Diacetamid und Methylisocyanat beim Kochen von N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 14, 2731). Aus Diacetamid-Natrium und Methyljodid bei 120° (HENTSCHEL, *B.* 23, 2401). — Flüssig.  $Kp$ : 192° (Ho.). Mit Wasser mischbar, nicht mit Äther (HE.). — Wird von Salzsäure in Methylamin und Essigsäure gespalten (Ho.). Liefert beim Behandeln mit Anilin Acetanilid und N-Methyl-acetamid (Ho.). Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure viel  $N_2O$  (FRANCHIMONT, *R.* 2, 348).

**N,N-Dimethyl-butyramidin**  $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Dimethylamin auf salzsauren Butyriminoäthyläther (erhalten aus Butyronitril, Alkohol und Chlorwasserstoff unter Kühlung) in alkoholischer Lösung (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 30, 123). — Wenig beständiges Öl.  $Kp$ : ca. 160°. —  $C_6H_{14}N_2 + HCl$ . Sehr zerfließliche Nadeln. *F.*: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther.

**N,N'-Dimethyl-butyramidin**  $C_6H_{14}N_2 = CH_3 \cdot N : C(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Methylamin auf salzsauren Butyriminoäthyläther in alkoholischer Lösung (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 122). — Öl. —  $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Nadeln. *F.*: 196° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**N,N-Dimethyl-isobutyramidin**  $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Dimethylamin und Isobutyriminoäthyläther (erhalten aus Isobutyronitril, Alkohol und Chlorwasserstoff unter Kühlung) (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 30, 126). —  $C_6H_{14}N_2 + HCl$ . Sehr zerfließliche Oktaeder. *F.*: 192°.

**Isovaleriansäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-isovaleramid**  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isovalerylchlorid und Dimethylamin (LIEBRECHT, D. R. P. 129967; *C.* 1902 I, 959). — Flüssig.  $Kp$ : 188–192°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

**Trimethylessigsäure-methylamid**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Aus Trimethylacetylchlorid und Methylamin in Äther (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 240). — *F.*: 91°.  $Kp_{754}$ : 203–204°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure  $N_2O$ .

**Trimethylessigsäure-dimethylamid**  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Aus Trimethylacetylchlorid und Dimethylamin in Äther (Fr., KL., *R.* 6, 241). — Bleibt bei –17°

flüssig.  $Kp_{760}$ : 185–186°.  $D^{17}$ : 0,912. Sehr leicht löslich in Wasser. — Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure in der Kälte kein Gas, sondern erzeugt Dimethylnitramin.

**Önanthensäure-methylamid**  $C_9 H_{17} ON = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Durch fünfständiges Erhitzen von Önanthensäure und Methylamin auf 230° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 247). — Wird bei 0° fest. *F.*: 9°.  $Kp_{760}$ : 265,5–266,5° (korr.).  $D^{18}$ : 0,895. Löst sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur viel weniger als bei 0°.

**Önanthensäure-dimethylamid**  $C_9 H_{19} ON = (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Durch fünfständiges Erhitzen von Önanthensäure und Dimethylamin auf 230° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 247). — Bleibt bei –10° flüssig.  $Kp_{760,5}$ : 242,5–243,5° (korr.).  $D^{18}$ : 0,894.

**N.N'-Dimethyl-önanthamidin**  $C_9 H_{20} N_2 = (CH_3)_2 N \cdot C(NH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsaurem Önanthiminoäther und Dimethylamin (PINNER, *B.* 26, 475). —  $C_9 H_{20} N_2 + HCl$ . Hygroskopische Prismen. *F.*: 83–84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. —  $2 C_9 H_{20} N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 178°.

**N.N'-Dimethyl-önanthamidin**  $C_9 H_{20} N_2 = CH_3 \cdot N : C(NH \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Önanthiminoäther und Methylamin (PINNER, *B.* 26, 475). —  $2 C_9 H_{20} N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Würfel (aus verdünntem Alkohol). *F.*: 183°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Acrylsäure-methylamid**  $C_3 H_5 ON = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH_2$ . *B.* Man leitet trocknes Methylamin durch eine eiskühlte Lösung von Acrylsäurechlorid in Benzol (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 178). — Flüssig.  $Kp_{30}$ : 126–129°;  $Kp$ : 220° (Zers.).  $D^0$ : 1,018.

**1,1-Undecylensäure-methylamid**  $C_{11} H_{23} ON = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus dem Chlorid der 1,1-Undecylensäure und Methylamin (BORNWATER, *R.* 26, 411). — Tafelchen. *F.*: 46°.

**1,1-Undecylensäure-dimethylamid**  $C_{11} H_{25} ON = (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Analog dem Monomethylamid (*B.*, *R.* 26, 411). — *F.*: –16,5°.  $Kp_{30}$ : 186,5.  $D^0$ : 0,89278.

#### d) Methylaminderivate von Polycarbonsäuren.

**Oxalsäure-mono-methylamid, N-Methyl-oxamidsäure**  $C_2 H_5 O_2 N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 H$ . *B.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin auf 160° (WURTZ, *A. ch.* [3] 30, 465; *A.* 76, 324). Aus N.N'-Dimethyl-oxamid durch kurzes Kochen mit Barytwasser oder gelindes Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 134). In kleiner Menge bei der Oxydation von Methylpseudolutidostyryl  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH} & \text{CO} \\ \diagdown & \diagup \\ & \text{CH} : C(CH_3) \end{smallmatrix} \cdot N \cdot CH_3$  (Syst. No. 3181) mit  $KMnO_4$  in verdünnter wäbr. Lösung (HANTZSCH, *B.* 17, 2919). Entsteht neben Methylharnstoff beim Behandeln von Kaffolin  $C_8 H_9 O_2 N_2$  (s. bei Diäthoxyhydrokaffein, Syst. No. 4172) mit Ferricyankalium und Kalilauge (E. FISCHER, *A.* 215, 294). Der Äthylester entsteht aus äquimolekularen Mengen Oxalester und absolut-alkoholischem Methylamin; man zerlegt diesen durch Kochen mit Kalkmilch (WALLACH, WEST, *A.* 184, 67, 69). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). *F.*: 145–146° (H.). Sublimiert leicht, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (W., W.). — Wird durch Chromsäuremischung zu Methylamin und Kohlen-säure oxydiert (M., Hr., *M.* 2, 131). Wird beim Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und Methylamin gespalten (M., Hr., *M.* 2, 129; H.). —  $KC_2 H_4 O_2 N$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol (FISCHER). —  $Ca(C_2 H_4 O_2 N)_2$ . Wasserfreie (W.) Nadeln (aus heißen Lösungen), Tafeln oder Prismen mit  $3 H_2 O$  (aus kalten wäbr. Lösungen) (W., W.). —  $Ba(C_2 H_4 O_2 N)_2 + 2 H_2 O$ . Monoklin prismatische (RUMPF, *M.* 2, 130; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 138) Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol; bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf; wird bei 130° wasserfrei (M., Hr., *M.* 2, 128).

**Oxalsäure-methylester-methylamid, N-Methyl-oxamidsäure-methylester**  $C_2 H_5 O_2 N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methylamin und Dimethyloxalat in Methylalkohol, neben N.N'-Dimethyl-oxamid (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 305). — Prismen (aus Methylalkohol). *F.*: 85°. Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser und Methylalkohol.

**Oxalsäure-äthylester-methylamid, N-Methyl-oxamidsäure-äthylester, N-Methyl-oxamäthan**  $C_2 H_5 O_2 N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Entsteht neben N.N'-Dimethyl-oxamid aus Oxalester und (1 Mol.-Gew.) absolut-alkoholischem Methylamin (WALLACH, WEST, *A.* 184, 67). — Flüssig. Erstarrt bei +8° bis 10° zu blättrigen Krystallen.  $Kp$ : 242–243°. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar.

**Oxalsäure-amid-methylamid, N-Methyl-oxamid**  $C_2 H_5 O_2 N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Methyl-oxamidsäureäthylester und wäbr. Ammoniak (WALLACH, WEST, *A.* 184, 70). Beim Kochen von Dimethylviolursäure  $HO : N : C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot N(CH_3) \\ \diagdown & \diagup \\ & \text{CO} \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} \cdot CO$  (Syst. No. 3627) mit Barytlösung (WHITELLY, *Soc.* 83, 19). — Mikroskopische Nadeln (aus heißem verdünntem

Alkohol) oder glänzende Schuppen (aus heißem Wasser). F: 231–232° (Wu.). Sublimiert leicht beim Erhitzen (Wa., We.; Wu.). Schwer löslich in Alkohol und siedendem Wasser (Wa., We.; Wu.) und in Äther (Wa., We.).

**Oxalsäure-bis-methylamid, N,N'-Dimethyl-oxamid**  $C_4H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Oxalsäurediäthylester und Methylamin (WURTZ, A. ch. [3] 30, 464; A. 76, 324; HOFMANN, *Proceedings of the Royal Society of London* 12, 382; J. 1862, 329). Aus Methylloxamidsäureäthylester und Methylamin (WALLACH, WEST, A. 184, 70). Entsteht neben Ammoniak und Kohlensäure beim Behandeln von Kaffolin  $C_8H_8O_2N_2$  (s. bei Diäthoxyhydrokaffein, Syst. No. 4172) mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (E. FISCHER, A. 215, 296). Entsteht neben Oxalsäure beim Behandeln von Sarkosinanhydrid  $C_8H_{10}O_4N_2$  (Syst. No. 3587) mit neutraler verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (MYLIUS, B. 17, 291). Bei der Oxydation von 1.3.4-Trimethyl-uracil  $OC \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} -CO \\ -C(CH_3) \end{smallmatrix} CH$  (Syst. No. 3588) mit  $KMnO_4$ , neben anderen Produkten (BEHREND, FRICKE, A. 327, 259; HUFSCHEMIDT, A. 343, 158). — Darst. Eine starke wäßr. Methylaminlösung wird unter Kühlung mit Oxalester versetzt (WALLACH, BOEHRINGER, A. 184, 51). — Nadeln oder sechseckige Blättchen (aus Wasser). F: 209–210° (Wa., WEST; BE., Fr.), 212° (E. F.), 217° (M.). Sublimiert beim Erhitzen (Wu.). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger leicht in Alkohol (Wu.); löst sich in 41 Tln. Wasser von 9,4° (HENRY, C. r. 100, 946).  $D_4^{20}$ : 1,28–1,31 (SCHRÖDER, B. 12, 1611). — Mit konz. Salpetersäure entsteht Dinitrodimethylloxamid  $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$  (Syst. No. 335) (FRANCHIMONT, R. 2, 96; 4, 196; 13, 311). Wird leicht von Alkalien unter Bildung von Oxalsäure und Methylamin zersetzt (E. F.; vgl. Wu.). Bei der durch anfängliches Erhitzen eingeleiteten Reaktion mit Phosphorpentachlorid entsteht vermutlich zunächst  $CH_3 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot CH_3$  und darauf  $CH_3 \cdot N \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot N \cdot CH_3$ , das schließlich unter Wärmeentwicklung in „Chloroxalmethylin“ (C-Chlor-N-methyl-glyoxalin, Syst. No. 3463) übergeht (Wa., BOE., A. 184, 51; Wa., A. 214, 257, 307, 324).

**Monothiooxalsäure-amid-methylamid, N-Methyl-monothiooxamid**  $C_4H_8ON_2S = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus Monothiooxamidsäureäthylester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE, J. pr. [2] 9, 139). — Gelbe Prismen (aus heißem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Wasser und Äther.

**Dithiooxalsäure-bis-methylamid, N,N'-Dimethyl-dithiooxamid**  $C_4H_8N_2S_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) durch Erwärmen mit 33%iger Methylaminlösung und Alkohol (WALLACH, REINHARDT, A. 262, 360). Die aus N,N'-Dimethyl-oxamid und Phosphorpentachlorid bei tiefer Temperatur entstandene Mischung, die wahrscheinlich eine Verbindung  $[CH_3 \cdot NH \cdot CCl_2]_2$  enthält, wird mit Benzol oder Chloroform verdünnt und mit  $H_2S$  behandelt (W., A. 214, 257). — Gelbe Krystalle. F: 140° (W., R.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Natronlauge (W., R.).

**Oxalsäure-mono-dimethylamid, N,N-Dimethyl-oxamidsäure**  $C_4H_7O_3N = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Aus Dimethylloxamäthan (s. u.) und Barytwasser (FRANCHIMONT, ROUFFAER, R. 13, 335). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 130° (Zers.) (F., R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol (F., R.). — Zerfällt bei der Destillation in N,N-Dimethyl-formamid und Kohlendioxyd (F., R.). —  $Ca(C_4H_7O_3N)_2$  (bei 150°). Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (DUVILLIER, BUTSINE, A. ch. [5] 23, 315). — Bariumsalz. Sehr löslich in Wasser, schwer in Alkohol (F., R.).

**Oxalsäure-methylester-dimethylamid, N,N-Dimethyl-oxamidsäure-methylester**  $C_5H_9O_4N = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp_{760}$ : 236,5–238,5°.  $D_4^{20}$ : 1,105 (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 8, 304).

**Oxalsäure-äthylester-dimethylamid, N,N-Dimethyl-oxamidsäure-äthylester, N,N-Dimethyl-oxamäthan**  $C_6H_{11}O_4N = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Dimethylamin und Oxalester (HOFMANN, *Proceedings of the Royal Society of London* 12, 382; J. 1862, 329; FRANCHIMONT, ROUFFAER, R. 13, 339). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei –22° (F., R.);  $Kp$ : 242–245° (LADENBURG, B. 14, 2130);  $Kp_{760}$ : 241–242° (F., R.);  $Kp_{95}$ : 148,2–149,2° (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 380);  $Kp_{16}$ : 129,5° (F., R.).  $D_4^{20}$ : 1,081 (F., R.);  $D_4^{25}$ : 1,0760;  $D_4^{30}$ : 1,0735 (BE., Ph. Ch. 22, 390).  $n_D^{20}$ : 1,43880;  $n_D^{25}$ : 1,44144;  $n_D^{30}$ : 1,44830;  $n_D^{35}$ : 1,45389 (BE., Ph. Ch. 22, 391). Mol.-Refr. und -Dispersion: BE., Ph. Ch. 22, 393. — Wird durch Erhitzen mit Kalilauge zu Dimethylamin, Oxalsäure und Alkohol verseift (H.). Beim Behandeln mit wäßr. Methylaminlösung entstehen N,N'-Dimethyl-oxamid und Trimethyl-oxamid (F., R.).

**Oxalsäure-amid-dimethylamid, N,N-Dimethyl-oxamid**  $C_4H_8O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Dimethylloxamidsäureäthylester und konz. wäßr. Ammoniak (FRANCHIMONT, ROUFFAER, R. 13, 336). — Täfelchen (aus Benzol). F: 104°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Ziemlich löslich in siedendem Benzol und in Chloroform, schwer in Äther, sehr

leicht in Wasser und Alkohol. — Wird von höchst konz. Salpetersäure sofort in Dimethylamin, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Stickoxydul zerlegt.

**Oxalsäure-methylamid-dimethylamid, N.N.N'-Trimethyl-oxamid**  $C_5H_{10}O_4N_3 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Entsteht neben N.N'-Dimethyl-oxamid beim Behandeln von Dimethylloxamidsäureäthylester mit konz. wäsr. Methylaminlösung (FRANCHIMONT, ROUFFAER, R. 13, 341). — Sehr hygroskopische Tafeln. F: 32° (?).  $Kp_{25}$ : 139°.

**Oxalsäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-oxamid**  $C_6H_{12}O_4N_4 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen einer Lösung von 1 Tl. Dimethylcarbamidsäurechlorid, gelöst in 5 Tln. absolutem Äther, mit Natrium (FRANCHIMONT, ROUFFAER, R. 13, 341). — Nadeln (aus Äther). F: 80°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

**Dithiooxalsäure-bis-methyliminopropyläther**  $C_{10}H_{20}N_2S_2 = CH_3 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot C(S \cdot C_2H_5) : N \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. N.N'-Dimethyl-dithiooxamid, 2 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat und 2 Mol.-Gew. Propylchlorid (WALLACH, REINHARDT, A. 262, 364). — Öl.

**Malonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-malonamid**  $C_7H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Malonsäurediäthylester und wäsr. Methylamin (FREUND, B. 17, 134; FRANCHIMONT, R. 4, 199). — Zerfließliche Nadeln (aus Benzol). F: 128° (FREUND), 135° (WHITELEY, Soc. 83, 33), 136° (FRANCHIMONT, R. 4, 199). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton (WH.), Wasser und Alkohol, wenig in Äther, Petroläther und kaltem Benzol (FRA.); unlöslich in  $CCl_4$  (WH.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 686,0 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 55, 265).

**Dibrommalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-dibrommalonamid**  $C_7H_8O_4N_2Br_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von Malonsäure-bis-methylamid in warmer wäsr. Lösung mit Brom (FREUND, B. 17, 785). — Nadeln (aus Wasser). F: 162°.

**Nitromalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-nitromalonamid**  $C_7H_8O_4N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 1 Tl. N.N'-Dimethyl-C-nitro-barbitursäure (Syst. No. 3615) mit 2 Tln. KOH in wenig Wasser (ANDREASCH, M. 16, 777). Beim Erwärmen von N.N'-Dimethyl-isonitrosomalonamid mit konz. Salpetersäure (A., M. 16, 778). — Nadeln (aus Wasser). F: 156° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol. Bildet mit Alkalien neutral reagierende Salze. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110° in Ameisensäure, Methylamin,  $CO_2$  und  $NH_3 \cdot OH$ . —  $KC_6H_5O_4N_3$ . Mikroskopische Nadeln. —  $Cu(C_6H_5O_4N_3)_2$ . Krystallinischer himmelblauer Niederschlag. —  $Ba(C_6H_5O_4N_3)_2 + H_2O$ . Mikroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Chlornitromalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-chlornitromalonamid**  $C_7H_8O_4N_3Cl = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Chlor in die wäsr. Lösung von N.N'-Dimethyl-nitromalonamid (ANDREASCH, M. 16, 783). — Glasglänzende Spieße. F: 109° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser in N.N'-Dimethyl-nitromalonamid zurückverwandelt.

**Bromnitromalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-bromnitromalonamid**  $C_7H_8O_4N_3Br = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus N.N'-Dimethyl-nitromalonamid und Brom in warmem Wasser (ANDREASCH, M. 16, 784). — Tafeln. F: 137–138° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird durch Zinkstaub leicht reduziert.

**Bernsteinsäure-mono-methylamid, N-Methyl-succinamidsäure**  $C_6H_9O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 6–12stündigem Erhitzen von  $\gamma$ -Isonitroso-valeriansäure mit konz. Schwefelsäure auf 100° (BREDDT, BOEDDINGHOUS, A. 251, 319; 252, 350). — Krystalle. Spaltet sich beim Erhitzen in N-Methyl-succinimid (Syst. No. 3201) und Wasser.

**Bernsteinsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-succinamid**  $C_6H_{11}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Bernsteinsäurediäthylester und wäsr. Methylamin durch gelindes Erwärmen in geschlossenem Gefäß (FRANCHIMONT, R. 4, 201). — Blättchen. F: 175° (WALLACH, KAMENSKI, B. 14, 170; FRA.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol (FRA.). — Löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung von Methylnitrat und Bernsteinsäure (FRA.).

**Bernsteinsäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-succinamid**  $C_8H_{16}O_3N_4 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Eintröpfeln von Succinylchlorid in eine gut gekühlte ätherische Lösung von Dimethylamin (FRANCHIMONT, R. 4, 202). — Krystalle (aus Äther). F: 81°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, weniger in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Mit höchst konz. Salpetersäure entstehen Dimethylnitramin und Bernsteinsäure.

**Methylmalonsäure-bis-methylamid**  $C_6H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Methylmalonylchlorid und einer gut gekühlten wäbr. Methylaminlösung oder aus Methylmalonsäurediäthylester und wäbr. Methylamin (FRANCHIMONT, R. 4, 204). — Nadeln (aus Benzol). F: 154°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Entbindung von  $CO_2$  und  $N_2O$ .

**Glutarsäure-bis-methylamid, N,N'-Dimethyl-glutaramid**  $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Methylamin und Glutarsäureester (HENRY, C. r. 100, 946; Bl. [2] 43, 619). Man tropft bei 0° eine ätherische Lösung von Glutarsäuredichlorid in eine solche von trockenem Methylamin (MEERBURG, R. 18, 373). — Nadeln (aus Chloroform + Benzol). F: 126° (M.), 113–115° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform und Aceton, löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther (M.).

**Glutarsäure-bis-dimethylamid, N,N,N',N'-Tetramethyl-glutaramid**  $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man tropft bei 0° eine ätherische Lösung von Glutarsäuredichlorid in eine solche von trockenem Dimethylamin (MEERBURG, R. 18, 374). — Hygroskopische Krystalle (aus Chloroform). F: 49–51°.

**Brenzweinsäure-bis-methylamid**  $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch 20-stündiges Erhitzen des Brenzweinsäuredimethylesters mit überschüssiger 33%iger wäbr. Lösung von Methylamin im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade (MEERBURG, R. 18, 370). Man tröpfelt eine ätherische Lösung von Brenzweinsäurechlorid in eine solche von trockenem Methylamin bei 0° (M.). — Nadeln (aus Benzol). F: 164–165°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther.

**Äthylmalonsäure-bis-methylamid**  $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch mehrtägige Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthylmalonsäurediäthylester auf 4 Mol.-Gew. Methylamin in wäbr. Lösung (SCHEY, R. 16, 359). — Krystalle (aus Chloroform). F: 177°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

**Äthylmalonsäure-bis-dimethylamid**  $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man leitet trocknes Dimethylamin durch eine ätherische Lösung von Äthylmalonylchlorid unter Kühlung (SCHEY, R. 16, 360). — Krystalle (aus Äther). F: 76,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Wasser, schwer in Petroläther.

**Dimethylmalonsäure-bis-methylamid**  $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. wäbr. Methylaminlösung auf Dimethylmalonsäuredimethylester oder auf das Chlorid der Dimethylmalonsäure (FRANCHIMONT, R. 4, 206, 207). — Nadeln (aus Benzol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, leichter in Benzol. — Löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung von Dimethylmalonsäure, Methylnitrat und Stickoxydul.

**Dimethylmalonsäure-bis-dimethylamid**  $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Dimethylmalonylchlorid und Dimethylamin in Äther unter Kühlung (FRANCHIMONT, R. 4, 208). — Prismen (aus Petroläther). F: ca. 80°. Siedet nicht unzersetzt gegen 276°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, weniger in Äther und Petroläther. — Liefert mit höchst konz. Salpetersäure Dimethylmalonsäure und Dimethylnitramin.

**Adipinsäure-bis-methylamid**  $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Adipinsäurediäthylester und Methylamin (HENRY, C. r. 100, 946; Bl. [2] 43, 619). — F: 151–153°.

**Diäthylcyanessigsäure-methylamid**  $C_8H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CN)(C_2H_5)_2$ . B. Aus der Verbindung  $(C_2H_5)_2C < \begin{smallmatrix} CO \cdot N(CH_3) \\ C(NH) \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$  (Syst. No. 3618) und alkoholischem Natriumäthylat bei 150–160° (CONRAD, ZART, A. 340, 329). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Äther.

**Fumarsäure-mono-methylamid, N-Methyl-fumaramidsäure**  $C_6H_7O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Digerieren von 1 Mol.-Gew. der Verbindung  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?) (Syst. No. 372) mit 2 Mol.-Gew. Kali, 3 Mol.-Gew. Methyljodid und Methylalkohol (KÖRNER, MENOZZI, R. A. L. [5] 3 I, 158; G. 25 I, 98). — Glänzende Prismen (aus Wasser). F: 208°. 100 Tle. Wasser lösen bei 10° 0,586 Tle. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Fumarsäure und Methylamin. —  $NaC_5H_4O_3N$ . Tafelchen. Sehr leicht löslich. —  $KC_5H_4O_3N$ . Triklin pinakoidale (ARTINI, G. 25 I, 99; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 286) Krystalle (aus Wasser).

**Methylester**  $C_6H_7O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Glänzende Nadeln. F: 150° (Zers.). Ziemlich löslich in Methylalkohol, weniger in Äther (KÖRNER, MENOZZI, R. A. L. [5] 3 I, 160; G. 25 I, 99).



**Maleinsäure-mono-methylamid, N-Methyl-maleinamidsäure**  $C_4 H_5 O_3 N = CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2 H$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Methylamin, gelöst in Alkohol, in die Lösung der äquimolekularen Menge Maleinsäureanhydrid in Benzol (PIUTTI, GIUSTINIANI, *G.* 28 I, 434). Durch Auflösen von Maleinsäuremethylimid (Syst. No. 3202) in kalter konz. Kalilauge (*G.*, *G.* 22 I, 171; vgl. *P.*, *G.*). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 149° (*G.*). Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser, leichter in Alkohol (*P.*, *G.*). — Beim Erhitzen auf 160° entsteht Maleinsäuremethylimid (*P.*, *G.*). Wird beim Erwärmen mit Barytlösung auf dem Wasserbad<sub>o</sub> in Methylamin und Maleinsäure, beim Erwärmen mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad<sub>o</sub> in Methylamin und Fumarsäure gespalten (*P.*, *G.*). —  $AgC_4 H_5 O_3 N$  (*G.*).

**Aconitsäure-tris-methylamid**  $C_8 H_{15} O_3 N_3 = CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : C(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Leiten von Methylamingas in die ätherische Lösung von Aconitsäuretriäthylester (BERTHAM, *B.* 38, 1619). — Nadeln. *F.*: 213–215°.

*e) Methylaminderivate der Kohlensäure.*

**Kohlensäure-methylester-methylamid, N-Methyl-carbamidsäure-methylester, N-Methyl-urethylan**  $C_4 H_9 O_3 N = CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und wäbr. Methylamin (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 7, 353). Durch Kochen von Natriummethylat in Methylalkohol mit Acetbromamid (LENGFELD, STIEGLITZ, *A.m.* 16, 372). — Flüssig. *Kp.*<sub>25</sub>: 158° (*Fr.*, *Kl.*); *Kp.*<sub>25</sub>: 55–60° (*L.*, *St.*). *Kp.*<sub>14</sub>: 64–65° (*O. SCHMIDT*, *B.* 38, 2476; *Ph. Ch.* 58, 515). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin (*L.*, *St.*). *D*<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,085 (*Fr.*, *Kl.*); *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0858; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,41313; *n*<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,41549; *n*<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,42572 (*SCHM.*). — Durch Auflösen in höchst konz. Salpetersäure entsteht N-Nitro-N-methyl-carbamidsäuremethylester (*S.* 86) (*Fr.*, *Kl.*). Durch Einw. salpetriger Säure oder nitroser Gase entsteht N-Nitroso-N-methyl-carbamidsäuremethylester (*S.* 84) (*Kl.*, *R.* 9, 139; *SCHM.*, *B.* 38, 2478).

**Kohlensäure-äthylester-methylamid, N-Methyl-carbamidsäure-äthylester, N-Methyl-urethan**  $C_5 H_9 O_3 N = CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Aus wäbr. Methylaminlösung und Chlorameisensäureäthylester unter Kühlung (SCHREINER, *J. pr.* [2] 21, 124; v. PREHMANN, *B.* 28, 855). Aus Methylcarbamidsäurechlorid (s. u.) und Alkohol (GATTERMANN, G. SCHMIDT, *A.* 244, 35). — Flüssig. *Kp.*: 170° (*SCHR.*); *Kp.*<sub>14</sub>: 79,8–80,6° (*O. SCHMIDT*, *Ph. Ch.* 58, 516; *B.* 38, 2476). *D*<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,0087; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42004 (*O. SCHM.*). Molekular-Refraktion: *O. SCHM.* — Durch Einw. salpetriger Säure oder nitroser Gase entsteht N-Nitroso-methylurethan (*S.* 85) (*KLOBBE*, *R.* 9, 139; v. PREHMANN, *B.* 28, 856).

**Kohlensäure-chlorid-methylamid, Chlorameisensäure-methylamid, N-Methyl-carbamidsäure-chlorid**  $C_2 H_5 ONCl = CH_2 \cdot NH \cdot COCl$ . *B.* Durch Überleiten von Phosgen bei 250–300° über salzsaures Methylamin (GATTERMANN, G. SCHMIDT, *A.* 244, 34). — Kristallblätter. *F.*: ca. 90°. Siedet bei 93–94°, dabei in Chlorwasserstoff und Methylisocyanat zerfallend, die sich beim Erkalten wieder verbinden. — Wird durch Wasser in Kohlensäure und salzsaures Methylamin zerlegt. Liefert mit Alkohol N-Methyl-urethan.

**Kohlensäure-amid-methylamid, N-Methyl-harnstoff**  $C_2 H_5 ON_2 = CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *V.* Tritt vielleicht im menschlichen Harn nach stickstoffreicher Kost auf (FOLIN, *C.* 1907 I, 1803).

*B.* Beim Verdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Methylamin mit Kaliumcyanat (WURTZ, *A. ch.* [3] 30, 480; *A.* 76, 322; *C. r.* 32, 415; *A.* 80, 346). Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung von Methylisocyanat (*W.*, *O. r.* 27, 242; *A.* 71, 329; *A. ch.* [3] 42, 61; DUGNER, v. PREHMANN, *B.* 30, 650). Neben vielen anderen Produkten beim Kochen von Methylbiguanid  $CH_2 \cdot NH \cdot C : (NH) \cdot NH \cdot C : (NH) \cdot NH_2$  mit Barytwasser (EMICH, *M.* 12, 12). Entsteht neben Oxalsäure bei der Spaltung der Methylparabansäure

$CH_2 \cdot N \begin{matrix} \diagup CO \cdot CO \\ \diagdown CO \cdot NH \end{matrix}$  in gelinder Wärme mit Alkalien oder Baryt (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2,

96) oder durch längeres Erhitzen der wäbr. Lösung (TREBSACK, *Ph. Ch.* 16, 714). Kaffein (Syst. No. 4136) zerfällt beim Behandeln mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure bei 50° in Methylharnstoff und Dimethylalloxan (E. FISCHER, *A.* 215, 258); Theobromin (Syst. No. 4136) liefert entsprechend Methylharnstoff und Methylalloxan (E. F., *A.* 215, 304). Methylharnstoff entsteht ferner neben Methylparabansäure beim Kochen von Theobrominsäure  $C_8 H_9 O_3 N_4$  (Syst. No. 4136, bei Theobromin) mit Wasser (E. F., FRANK, *B.* 30, 2809). Entsteht neben Methylloxamidsäure beim Behandeln von Kaffolin  $C_8 H_9 O_3 N_4$  (s. bei Diäthoxyhydrokaffein, Syst. No. 4172) mit Ferrioxankalium und Kalilauge (E. F., *A.* 215, 294). Beim Erwärmen von Kaffolin  $C_8 H_9 O_3 N_4$  mit konz. Jodwasserstoffsäure (E. F., *A.* 215, 293). Beim

Erwärmen von Kaffursäure  $C_6H_4O_4N_2$  (s. bei Diäthoxyhydrokaffein, Syst. No. 4172) mit Bleiessig (E. F., A. 215, 283).

Darst. Man erhitzt N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff (S. 66) mit konz. Salpetersäure zum Sieden (HOFMANN, B. 14, 2734).

Zerfließliche, rhombisch-pseudotetragonale (Mez, Z. Kr. 35, 247; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 548, 550) Prismen (aus Wasser oder Alkohol). D: 1,204 (Mez). F: 102° (E. F., A. 215, 260), 101° (FAWSITT, Soc. 85, 1583). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (W., *Répertoire de chimie pure* 4, 200); unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (Mez) und in Schwefelkohlenstoff (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 119 Anm.). Die wäbr. Lösung reagiert neutral (W., C. r. 32, 416; A. 80, 347). Viscosität der alkoholischen Lösung: FAWSITT, Soc. 93, 1005. Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 337.

Methylharnstoff zerfällt beim langsamen Erhitzen in N,N'-Dimethyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889), Methylamin und Ammoniak (H., B. 19, 2070). Zersetzt sich beim Erwärmen in Glycerinlösung in Methylamin,  $CO_2$  und  $NH_3$  (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, C. 1905 II, 117). Beim Einleiten von Chlor in die wäbr. Lösung von Methylharnstoff entsteht Methyltrichlorharnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, Soc. 95, 131). Durch Einw. von Kali auf Methylharnstoff entstehen Methylamin und  $CO_2$  (WURTZ, C. r. 28, 224; A. 71, 332). Methylharnstoff wird durch Kochen mit konz. Chlorwasserstoffsäure in  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Methylamin gespalten (H., B. 14, 2734). Geschwindigkeit der Zersetzung beim Erhitzen mit Säuren, Wasser und Laugen: FAWSITT, Soc. 85, 1584, 1589, 1590. Aus salpetersaurem Methylharnstoff, gelöst in kaltem Wasser, und Natriumnitrit entsteht N-Nitroso-N-methyl-harnstoff (S. 85) (v. BRÜNING, A. 253, 6). Methylharnstoff löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung von Methylammoniumnitrat, Methylnitrat, Ammoniumnitrat,  $N_2O$  und  $CO_2$  (FRANCHIMONT, R. 3, 220). Methylharnstoff, gelöst in reiner konz. Schwefelsäure, gibt beim Behandeln mit Äthylnitrat N-Nitro-N-methyl-harnstoff (S. 86) (DEGNER, v. FREHMANN, B. 30, 652). — Methylharnstoff reagiert mit Glyoxal in Wasser bei Gegenwart von etwas Salzsäure unter Bildung zweier Dimethylacetylendiureine  $C_6H_{10}O_4N_4$  (Syst. No. 4132) (FR., KLOBBE, R. 7, 19; WEITZNER, A. 362, 126). Liefert mit Diacetyl bei Gegenwart von HCl in Alkohol N,N'-Dimethyl-dimethylacetylendiurein  $C_8H_{14}O_4N_4$  (Syst. No. 4132) (BILTZ, B. 40, 4812). Liefert mit Benzil bei 145° Methyl-diphenylhydantoin  $(C_6H_5)_2C \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \cdot CH_3 \\ \backslash \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3595) (BILTZ,

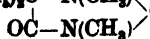
B. 41, 169, 1380). Aus Methylharnstoff und Chloracetylchlorid entsteht N-Methyl-N'-chlor-acetyl-harnstoff (FRERICHS, Ar. 237, 295). Bei 24-stündigem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Methylharnstoff mit 1 Mol.-Gew. Oxalester im geschlossenen Gefäß auf 100° entsteht Methyl-parabansäure (Syst. No. 3614) (E. FL., FRANK, B. 30, 2610). Methylharnstoff gibt mit Diäthylmalonsäureester und alkoholischem Natriumäthylat bei 105–108° 2.4.6-Trioxo-1-methyl-5.5-diäthyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3618) (E. FL., DILTHEY, A. 335, 348; MEBCK, D. R. P. 146496; C. 1903 II, 1483). Liefert mit Cyanessigester mittels alkoholischen Natriumäthylats beim Erhitzen (CONRAD, A. 340, 314) oder mittels Natriumamids (MEBCK, D. R. P. 165561; C. 1906 I, 300) 2.4-Dioxo-6-imino-1-methyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3615). Gibt mit Diäthylcyanessigester und Natrium in Alkohol in der Kälte Diäthylcyanacetyl-methylharnstoff  $NC \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ , beim Erhitzen auf 50–60° 2.4-Dioxo-6-imino-1-methyl-5.5-diäthyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3618) (CONRAD, ZART, A. 340, 330, 344). Aus Methylharnstoff und Diäthylmalonitril entsteht 2-Oxo-4.6-diimino-1-methyl-5.5-diäthyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3618) (MEBCK, D. R. P. 166448; C. 1906 I, 620). Methylharnstoff wird beim Erhitzen mit überschüssigem Phosgen auf 100° in N,N'-Dimethyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889) übergeführt, während beim Erhitzen mit der berechneten Menge Phosgens auf 100° Carbonyl-bis-methylharnstoff  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$  entsteht (E. FISCHER, FRANK, B. 30, 2614). Bei 12–15-stündigem Erwärmen von

Methylharnstoff mit Glycin auf 130–140° entsteht Methylhydantoin  $CH_3 \cdot N \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ \backslash \\ CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3587) (GUARESCHI, B. 25 Ref., 327).

Salze des Methylharnstoffs.  $C_2H_5ON_3 + HNO_3$  (WURTZ, C. r. 32, 416; A. 60, 347). Krystalle. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 126–128° (FRANCHIMONT, R. 3, 220). — Oxalat. Elektrische Leitfähigkeit: TAUBSACH, Ph. Ch. 18, 715. — Chloracetat  $C_2H_5ON_3 + 2CH_2Cl \cdot CO_2H$ . Fächerförmige Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: ca. 29–30° (BAUM, B. 41, 528). — Cyanacetat  $C_2H_5ON_3 + NC \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Krystallinisch. F: 41° bis 41,5° (BAUM, B. 41, 528). — Bis-cyanacetat  $C_2H_5ON_3 + 2NC \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Strahlig-blättrige Krystalle. Sintert bei ca. 50°. F: 54–56,5°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln (BAUM, B. 41, 529).

Kohlensäure-bis-methylamid, N,N'-Dimethyl-harnstoff, symm. Dimethylharnstoff  $C_4H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Methylisocyanat und Methylamin (WURTZ, C. r. 32, 416; A. 80, 347). Aus Methylisocyanat und Wasser (WU., C. r. 27, 242; A. 71, 329;

A. ch. [3] 42, 61). Aus Phosgen in Benzol mit Methylamin bei Gegenwart von Alkali (MARCKWALD, B. 23, 3207). Beim Behandeln von N.N'-Dimethyl-parabansäure (Syst. No. 3614) mit Alkalien oder Barytwasser (MALY, HINTEREGGER, M. 2, 91; BEHREND, FRICKE, A. 327, 262). — Rhombische (MEZ, Z. Kr. 35, 249) Prismen (aus Chloroform + Äther). D: 1,142 (MEZ). F: 100° (DEGNER, v. PECHMANN, B. 30, 651). F: 102,5°; Kp: 268—270° (WU., *Répertoire de chimie pure* 4, 200; J. 1862, 361). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (MEZ; vgl. WU., C. r. 32, 416; A. 80, 347). — Beim Einleiten von Chlor in die gesättigte wäsr. Lösung von N.N'-Dimethyl-harnstoff entsteht N.N'-Dichlor-N.N'-dimethyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, Soc. 95, 131). N.N'-Dimethyl-harnstoff wird durch Kali in Methylamin und Kohlensäure zerlegt (WU., C. r. 32, 416; A. 80, 348). Wird durch salpetrige Säure in N-Nitroso-N.N'-dimethyl-harnstoff (S. 85) übergeführt (BAYER & Co., D. R. P. 189843; C. 1907 II, 2005). Löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung von Methylammoniumnitrat,  $CO_2$  und  $N_2O$  (FRANCHIMONT, R. 3, 222). Liefert mit Glyoxal Tetramethylacetylendiurein (Syst. No. 4132) (FR., KLOBBE, R. 7, 248). Gibt beim Kochen mit Benzil und alkoholischem Kali 4.5-Dioxy-1.3-dimethyl-4.5-diphenyl-dihydroglyoxalon (Syst. No. 3636) (BILTZ, RIMPEL, B. 41, 1392). Liefert mit Benzil bei 205° Dimethyl-diphenyl-hydantoin  $(C_6H_5)_2C-N(CH_3)_2$  (Syst. No. 3595) (BILTZ, B. 41, 170, 1379). Die gleiche Verbindung



bildet sich aus N.N'-Dimethyl-harnstoff und Benzilsäure bei 210° (ANGELI, R. A. L. [5] 17 I, 313). N.N'-Dimethyl-harnstoff liefert mit Benzoin und Eisessig bei 140—150° 1.3-Dimethyl-4.5-diphenylglyoxalon (Syst. No. 3572) (BILTZ, B. 40, 4803). Reagiert mit Malonsäure und Phosphoroxchlorid unter Bildung von N.N'-Dimethyl-barbitursäure (Syst. No. 3615) (MULDER, B. 12, 467). Gibt beim Erwärmen mit Cyanessigsäure und Essigsäureanhydrid N.N'-Dimethyl-N-cyanacetyl-harnstoff (BAUM, B. 41, 530; BAYER & Co., D. R. P. 175415; C. 1906 II, 1590). Liefert mit Cyanessigsäure und Phosphoroxchlorid in Pyridin unter Kühlung 2.6-Dioxo-4-imino-1.3-dimethyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3615) (W. TRAUBE, B. 33, 3052). Diese Verbindung entsteht auch aus N.N'-Dimethyl-harnstoff und Cyanessigestern mittels Natriumamids (MERCK, D. R. P. 165561; C. 1906 I, 300). Aus N.N'-Dimethyl-harnstoff und Cyanacetylchlorid entsteht N.N'-Dimethyl-N-cyanacetyl-harnstoff (MULDER, B. 12, 466, 467).

$C_2H_5ON_3 + HNO_3$ . Zerfließliche Krystalle (WURTZ, C. r. 32, 416; A. 80, 348; *Répertoire de chimie pure* 4, 201; FR.). F: ca. 65° (FR.).

Glykose-methylureid  $C_2H_5O_2N_3 = CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N : CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Glykose und Methylharnstoff bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (SCHOELL, R. 22, 64). — F: 126° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = -30,3^\circ$  in 5%iger wäsr. Lösung.

N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff  $C_2H_5O_2N_3 = CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch kurzes Kochen von Methylharnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, B. 14, 2735). Bei Einw. von Acetylurethan auf Methylamin in wäsr. und alkoholischer Lösung (YOUNG, CLARK, Soc. 73, 364). Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von N-Brom-acetamid (Bd. II, S. 181) und Acetamid mit Natronlauge (Ho., B. 15, 409). Methylacetylharnstoff entsteht daher auch durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von 2 Mol.-Gew. Acetamid und 1 Mol.-Gew. Brom mit Kalilauge (Ho., B. 14, 2725). Aus Natrium-acetamid und N-Brom-acetamid beim Erwärmen in alkoholischer Lösung (TITCHELLEY, Soc. 79, 398). Entsteht neben vielen anderen Produkten beim Kochen von N-Brom-acetamid mit Wasser (Ho., B. 15, 412). Durch Einw. von Methylisocyanat auf N-Chlor-acetamid bei Gegenwart von Alkali (STREGLITZ, EARLE, Am. 30, 419). Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von „1.4-Dimethyluracil“ (Syst. No. 3588) (BEHREND, DIETRICH, A. 309, 272) oder 2.5.6-Trioxo-1.4-dimethylpyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3616) (B., HUFSCMIDT, A. 343, 159) mit Permanganat. — Darst. Man löst 10 Tle. (höchstens 100 g) Acetamid in 13,5 Tln. Brom und fügt zur abgekühlten Lösung allmählich 10%ige Natronlauge, bis die Lösung gelb wird. Dann erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade und fährt mit dem Zusatz der Natronlauge fort, bis die gelb gewordene Lösung sich beim Stehen nicht mehr rötet. Man verdunstet die nunmehr farblose Lösung und krystallisiert die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser um (Ho., B. 14, 2725).

Monoklin-prismatische (HAUSHOFER, Z. Kr. 7, 290; J. 1892, 365; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 551) Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 180° (Ho., B. 14, 2726), 179—180° (Y., C.), 178° (Tr.). Mäßig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, weniger in Alkohol und noch weniger in Äther (Ho., B. 14, 2726). — Entwickelt wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes Methylisocyanat, bei weiterem Erhitzen entstehen  $CO_2$  und  $NH_3$ , dann Methylamin sowie Acetamid, Methylacetamid, N.N'-Dimethyl-isocyanursäure und wenig N.N'.N'-Trimethylisocyanursäure (Syst. No. 3889) (Ho., B. 14, 2727). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in Essigsäure, Methylamin, Kohlendioxyd und Ammoniak (Ho., B. 14, 2727). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bilden sich Methandisulfonsäure (Bd. I, S. 579), Essigsäure, Methylamin,  $CO_2$  und  $NH_3$  (Ho., B. 14, 2733). Kochende konz. Salzsäure spaltet in Essig-

säure und Methylharnstoff; diese Zerlegung erfolgt noch leichter durch Kochen mit konz. Salpetersäure (Ho., B. 14, 2734). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid werden Methyl-diacetamid, Diacetamid, Methylisocyanat und  $\text{CO}_2$  gebildet (Ho., B. 14, 2730). Beim Kochen mit Anilin werden N.N'-Diphenyl-harnstoff, Acetanilid, Methylamin und  $\text{NH}_3$  erhalten (Ho., B. 14, 2735).

N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Aus Methylharnstoff und Chloracetylchlorid (FERRICHS, Ar. 237, 295). Aus Methylcyanamid und Chloressigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 167138; C. 1906 I, 797). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen  $205^\circ$  unter Zersetzung (Fr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser (Fr.).

N-[Methylcarbaminyl]-oxamsäure, Oxalsäure-mono-[ $\omega$ -methyl-ureid],  $\omega$ -Methyl-oxalursäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ <sup>1)</sup>. B. Entsteht neben anderen Produkten durch Oxydation sowohl des „1.4.“ als auch des „3.4-Dimethyl-uracils“ (Syst. No. 3588) mit Permanganat (BEHREND, DIETRICH, A. 309, 270, 272; BE., HUFSCMIDT, A. 343, 162). Bei der Oxydation von „1.3.4-Trimethyl-uracil“ (Syst. No. 3588) mit 5%iger Permanganatlösung, neben anderen Produkten (BEHREND, FRICKE, A. 327, 259). Entsteht neben N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff durch Oxydation von 2.5.6-Trioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3616) mit Permanganat (BE., FR., A. 327, 265; BE., H., A. 343, 159). — Prismen (aus heißem Wasser), wahrscheinlich triklin (BREUSING, A. 323, 167). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen  $180^\circ$  und  $190^\circ$  (unter Zersetzung) (BE., D.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (BE., D.). — Zerfällt sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung (besonders mit Barytwasser) in Oxalsäure und Methylharnstoff (BE., D.).

N-Methyl-N'-cyanacetyl-harnstoff  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ . B. Aus Cyanessigsäure und Methylharnstoff in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (BAUM, B. 41, 530) oder von Propionsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 175415; C. 1906 II, 1590). Eine Mischung von je 10 g Cyanessigsäure und Methylharnstoff wird mit 20 g Pyridin bis zur Lösung erwärmt, dann abgekühlt und tropfenweise unter stetigem Schütteln mit 10 g Phosphoroxchlorid versetzt (W. TRAUBE, B. 33, 3047; D. R. P. 117922; C. 1901 I, 548). Aus Cyanessigsäure und Methylcyanamid in Äther (BAUM, B. 41, 525; BAYER & Co., D. R. P. 167138; C. 1906 I, 797). — Farblose Nadeln (aus heißem Wasser). F:  $205^\circ$  (W. TR., D. R. P. 117922; C. 1901 I, 548),  $206^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 167138; C. 1906 I, 797). — Wird leicht in 2.4-Dioxo-6-imino-1-methyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3615) umgelagert, so durch Alkalien (W. TR., B. 33, 3047; B. & Co., D. R. P. 167138; C. 1906 I, 797) oder glatter durch Ammoniak, Magnesia oder die Alkalisalze der nicht flüchtigen schwachen Säuren (BAUM, B. 41, 535).

Succinamidsäure-methylureid, Methylsuccinursäureamid  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  s. S. 77.

N-Methyl-N'-[diäthylcyanacetyl]-harnstoff  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Diäthylcyanessigester, Methylharnstoff und Natriumäthylat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (CONRAD, ZART, A. 340, 344). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F:  $153^\circ$ . — Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf  $50$ – $60^\circ$  entsteht 2.4-Dioxo-6-imino-1-methyl-5.5-diäthyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3618), bei  $120$ – $130^\circ$  bilden sich Kohlensäure, Methylamin und Diäthylcyanacetamid.

N-Methyl-N'-carbaminyl-harnstoff, Allophansäure-methylamid,  $\omega$ -Methylbiuret  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Beim Erwärmen von  $\omega$ -Nitroso- $\omega$ - $\omega'$ -dimethyl-carbonyldiharnstoff (S. 85) mit Wasser, neben N-Methyl-isocyanursäure (Syst. No. 3609) (E. FISCHER, FRANK, B. 30, 2617). — Glänzende Kristalle (aus Wasser), kugelig vereinigte Spieße oder Plättchen (aus Alkohol). F:  $165$ – $166^\circ$  (korr.). Löslich in 8 Tln. siedendem Wasser, ziemlich schwer in Essigester. — Die wäsr. alkalische Lösung gibt mit Cuprisalzen eine stark blaue Färbung, die bei Anwendung von nur wenig Kupfersalz ins Rötlichviolette spielt. — Die Nitrosoverbindung bildet mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Blättchen oder Spieße, die gegen  $135^\circ$  unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

Carbonyl-bis-methylharnstoff,  $\omega$ , $\omega'$ -Dimethyl-carbonyldiharnstoff  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Einw. von bei  $-10^\circ$  gesättigter Salzsäure auf Theobromursäureäthylester (Syst. No. 4136, bei Theobromin) (E. FISCHER, FRANK, B. 30, 2613). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Phosgen auf 2 Mol.-Gew. Methylharnstoff bei  $100^\circ$  (F., F.). — Körniges Krystallpulver (aus heißem Wasser). F:  $199$ – $200^\circ$  (korr.). Löslich in ca. 20 Tln. Wasser von  $100^\circ$  bzw. in ca. 80 Tln. Wasser von Zimmertemperatur, schwerer

<sup>1)</sup> Die Konstitution der Methyloxalursäure ist nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) durch BEHREND (B. 52 424) festgestellt worden.

löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Äther und Benzol, unverändert löslich in kaltem verdünntem Alkali. Beim Kochen mit starken Alkalien entsteht N-Methyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889). Eine alkalische Lösung von Carbonyl-bis-methylharnstoff gibt mit Kupfersulfat keine Färbung, sondern Abscheidung von  $Cu(OH)_2$ .

**N-Methyl-N'-thiocarbaminyll-harnstoff, Thioallophanensäure-methylamid,  $\omega$ -Methyl-thiobiuret**  $C_2H_5ON_2S = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Man versetzt Natriumcyanamid, verteilt in absolutem Alkohol, mit Methylisocyanat, löst nach 24 Stunden das entstandene Natriumsalz in Wasser, fügt 1 Mol.-Gew.  $NH_4Cl$  hinzu, versetzt mit konz. Ammoniak und leitet unter Erwärmen  $H_2S$  ein (HECHT, B. 25, 750). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Schäumen bei  $194^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser. Schmeckt intensiv bitter.

**N-Methyl-N'-[methylxanthogenacetyl]-harnstoff**  $C_6H_{10}O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und methylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoholischer Lösung (FRIEDRICH, REITSCHLER, Ar. 244, 79). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F:  $176^\circ$ . Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Äther.

**N-Methyl-N'-[äthylxanthogenacetyl]-harnstoff**  $C_7H_{12}O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und äthylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoholischer Lösung (F., R., Ar. 244, 80). — Blättchen. F:  $185^\circ$ .

**N-Methyl-N'-[propylxanthogenacetyl]-harnstoff**  $C_8H_{14}O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_3H_7$ . B. Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und propylxanthogensaurem Kalium (F., R., Ar. 244, 80). — Farblose Nadeln. F:  $175-176^\circ$ . Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Äther.

**Thiodiglykolsäure-bis-[ $\omega$ -methyl-ureid]**  $C_6H_{12}O_4N_4S = (CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2S$ . B. Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und Kaliumhydrosulfid (FRIEDRICH, Ar. 237, 304). — Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

**N-Methyl-N'-[selencyan-acetyl]-harnstoff**  $C_7H_8O_2N_2Se = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$ . B. Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und Selencyankalium in alkoholischer Lösung (FRIEDRICH, Ar. 241, 190). — Schwach gelblich gefärbte Nadeln. F:  $148-149^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, weniger in Äther.

**Diselendiglykolsäure-bis-[ $\omega$ -methyl-ureid]**  $C_8H_{16}O_4N_4Se_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von N-Methyl-N'-[selencyan-acetyl]-harnstoff (s. o.) mit Wasser oder durch Erhitzen desselben über den Schmelzpunkt (in Gegenwart von Anilin) (FRIEDRICH, Ar. 241, 190). — Nadeln. F:  $183-184^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, leichter löslich in Eisessig.

**Mesoxalsäure-mono-[methy lureid], N-Methyl-alloxansäure**  $C_6H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$  s. S. 81.

**Methylcyanamid**  $C_2H_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CN$  bzw.  $CH_3 \cdot N:C:NH$ . Zur Konstitution vgl. PALAZZO, SCIELSI, G. 38 I, 679. — B. Aus Chlorcyan und Methylamin in ätherischer Lösung, neben symm. Dimethylguanidin (KAESS, GRUSEKIEWICZ, B. 35, 3599; vgl. CAROURS, CLOEZ, C. r. 38, 356; A. 90, 95). Aus Bromcyan und Methylamin in Äther (BAUM, B. 41, 524). Entsteht in erster Reaktionsphase bei der Entschwefelung von Methylthioharnstoff mit Bleioxyd, Quecksilberoxyd (HOFMANN, B. 3, 265; 13, 2785) oder Silberoxyd (BERNSTEIN, KLINGER, B. 11, 493). — Darst. Aus Methylamin, Kaliumcyanid und Brom im Essigester + wenig Wasser bei  $0^\circ$  (Mc KEE, Am. 36, 211). — Löst sich bei Zimmertemperatur längere Zeit aufbewahren; bei ca.  $60^\circ$  erfolgt heftige Umlagerung in Trimethylisomelamin.

$CH_3 \cdot N < \begin{matrix} C:(NH) \cdot N(CH_3) \\ C:(NH) \cdot N(CH_3) \end{matrix} > C:NH$  (Syst. No. 3889) (BAUM, B. 41, 524, 525 Anm.). Geht beim Stehen der wäßr. oder alkoholischen Lösung, zumal in der Hitze in Trimethylisomelamin über (BAUMANN, B. 6, 1372). Liefert mit Cyanessigsäure in Äther N-Methyl-N'-cyanacetyl-harnstoff und cyanessigsauren Methylharnstoff (BAUM, B. 41, 525; BAYER & Co., D. R. P. 167138; C. 1906 I, 797).

**Methylguanidin**  $C_2H_5N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C:(NH) \cdot NH_2$  bzw.  $CH_3 \cdot N:C(NH_2)_2$ . V. Im faulenden Pferdefleisch (BRIGGS, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1896], S. 34). In Kulturen von Kommabazillen auf Rindfleisch (BR., Berl. klin. Wochenschr. 1897, 819). In Kaninchen, die an Blutvergiftung verendet sind (HOFKA, Sitzungsber. d. physik.-med. Gesellsch. Würzburg 1899, 101). Im lebenden Muskel (KRIMMIG, H. 49, 417). Im LIEBIG'schen Fleischextrakt (KUTSCHER, C. 1905 II, 1549; GULEWITSCH, H. 47, 471). Ist ein regelmäßiger Bestandteil des Harnes von Mensch, Pferd und Hund (ACHILLAS, C. 1906 II, 1445; H. 50, 10; vgl. KUTSCHER, LOHMANN, H. 49, 86).

**B.** Man erhitzt äquimolekulare Mengen von salzsaurem Methylamin und von Cyanamid in alkoholischer Lösung auf 60–70° (TATARINOW, *J.* 1879, 333; vgl. ERLÉNMEYER, *B.* 3, 896). Aus Methylcyanamid und Ammoniumchlorid (TAWILDAROW, *B.* 5, 477). Entsteht neben N.N'-Dimethyl-guanidin aus Guanidin und CH<sub>3</sub>I in methylalkoholischer Lösung im Druckrohr bei 100° (SCHENCK, *Ar.* 247, 470), sowie aus schwefelsaurem Guanidin und Dimethylsulfat bei 100° (SCH., *Ar.* 247, 479). Aus S-Äthyl-isothioharnstoff-Hydrobromid (Bd. III, S. 193) und überschüssiger 33%iger Methylaminlösung (WHEELER, JAMIESON, *C.* 1908 I, 1468). Beim Auflösen von N-Methyl-S-äthyl-isothioharnstoff-Hydrobromid (S. 71) in konz. wäbr. Ammoniak (WH., JA.). Beim Kochen von Kreatin H<sub>2</sub>N·C:(NH)·N(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H (Syst. No. 364) mit Wasser und Quecksilberoxyd (DESSAIGNES, *C. r.* 38, 839; *A.* 92, 407) oder mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd (D., *C. r.* 41, 1259; *A.* 97, 340). Durch Oxydation von Kreatinin CH<sub>3</sub>·N<C:(NH)·NH  
CH<sub>3</sub>—CO (Syst. No. 3587) mit Permanganat in alkalischer Lösung bei 50–60° (NEUBAUER, *A.* 119, 46). Beim Behandeln von Methylglykocyamidin CH<sub>3</sub>·N<C<NH·CH<sub>3</sub>  
NH·CO (Syst. No. 3587) mit Kaliumpermanganat (SCHENCK, *Ar.* 247, 490). Bei der Oxydation von 1.7-Dimethyl-6-oxy-2-amino-purin durch Natriumchlorat und Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 30, 2414). — Isolierung aus Fleischextrakt: ENGELAND, *C.* 1909 I, 566. Isolierung aus Harn: ENGELAND, *H.* 57, 53.

Zerfließliche, stark alkalische Masse. Die wäbr. Lösung löst Silberoxyd und Silberchlorid; gibt mit Aluminiumsulfat und Eisenchlorid Niederschläge, die sich im Überschuß der Base lösen (D., *C. r.* 38, 840; *A.* 92, 408). Entwickelt beim Erhitzen mit Kali NH<sub>3</sub> und Methylamin (D., *C. r.* 41, 1258; *A.* 97, 339). Reduziert leicht KMnO<sub>4</sub> (TAT.). Beim Kochen seines Carbonats mit Acetylaceton in absolutem Alkohol entsteht 2-Methylimino-4.6-dimethyl-pyrimidin-dihydrid (Syst. No. 3585) (MAJIMA, *B.* 41, 184). Durch 6-stündiges Erhitzen der freien Base mit Diäthylmalonsäurediäthylester in absolutem Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat auf 100–110° entsteht 4.6-Dioxo-2-methylimino-5.5-diäthyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3618) (WOLFES, D. R. P. 175592; *C.* 1906 II, 1696; MA.). Liefert beim Erhitzen mit Chloressigsäure und Wasser auf 120° eine Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (s. u.) (HUPPERT, *B.* 4, 879). Durch Erhitzen von kohlensaurem Methylguanidin mit Acetessigester (verdünnt mit absolutem Alkohol) auf 105–110° entstehen 6-Oxo-2-imino-1.4-dimethyl-pyrimidin-tetrahydrid und 6-Oxo-2-methylimino-4-methyl-pyrimidin-tetrahydrid (Syst. No. 3588) (MA., *B.* 41, 179).

Methylguanidin ist giftig (BAUMANN, GERGENS, *Pflügers Arch. d. Physiol.* 12, 213; BRIGGE, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 38).

Mikrochemischer Nachweis des Methylguanidins: BOLLAND, *M.* 29, 981.

**Salze.** Nitrat. F: 150° (GUL.). — Oxalat 2 C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (D., *C. r.* 38, 840; *A.* 92, 408). — Pikrat s. Syst. No. 3561. — C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> + HCl + AuCl<sub>3</sub>. Rhombische (HAUSHOFER, *Z. Kr.* 3, 76; *J.* 1878, 351) säulenförmige, dunkelgelbe Krystalle. Löst sich aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure umkrystallisieren; F: 198° (BRIGGE, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 34), 198–200° (SCH., *Ar.* 247, 489). Leicht löslich in Äther, schwerer in Wasser und Alkohol, sehr zersetzbar (TAT.). — 2 C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> + 2 HCl + PtCl<sub>4</sub>. Monoklin prismatische (KOBELL, *B.* 3, 896; HAUSHOFER, *Z. Kr.* 3, 75; *J.* 1878, 351; 1879, 333; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 572) dunkelgelbe bis hyazinthrote Prismen (D., *C. r.* 38, 840; *A.* 92, 408) oder Tafeln (HAUSH.; SCH., *Ar.* 247, 489). F: 194–195° (SCH.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; 100 Tle. Wasser von 18–19° lösen 14,3 Tle. Salz (TAT.).

Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Zur Konstitution vgl. auch RAMSAY, *B.* 41, 4386. — **B.** Beim Erhitzen einer wäbr. Lösung von chloressigsäurem Methylguanidin auf 120°; man kocht das Produkt mit Pb(OH)<sub>2</sub> und entfernt das gelöste Blei durch H<sub>2</sub>S (HUPPERT, *B.* 4, 879). — Tafelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert neutral. — C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> + HCl. **B.** Aus der Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> und Chlorwasserstoff (H.). Verliert beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf 100° 1/3 H<sub>2</sub>O. — 2 C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> + 2 HCl + PtCl<sub>4</sub>. Orangegelbe Prismen.

**N.N'-Dimethyl-guanidin** C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>·NH)<sub>2</sub>C:NH. **B.** Aus Guanidin und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Einschlußrohr bei 100°, neben Methylguanidin (SCHENCK, *Ar.* 247, 470). Beim Erhitzen von schwefelsaurem Guanidin mit Dimethylsulfat im Rohr, neben anderen methylierten Guanidinen (SCHENCK, *Ar.* 247, 479). Entsteht neben Methylcyanamid durch Einleiten von gasförmigem Chlorcyan und Methylamin in absoluten Äther unter Kühlung (KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* 35, 3599). Durch Erhitzen von Jodcyan mit 3 Mol.-Gew. Methylamin in 10%iger alkoholischer Lösung im Rohr auf 100° (SCH., *Ar.* 247, 493; vgl. ERLÉNMEYER, *B.* 14, 1868). Aus konz. Methylamin-Lösung und N-Methyl-S-äthyl-isothioharnstoff-Hydrobromid (S. 71) (WHEELER, JAMIESON, *C.* 1908 I, 1468). — Nitrat. Nadeln (SCH.). — C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> + 2 HCl. Zerfließliche Nadeln ohne scharfen

Schmelzpunkt (E.; K., G.; SCH.). — Pikrats. Syst. No. 523. —  $C_2H_5N_3 + HCl + AuCl_3$ . Monoklin prismatische (HAUSHOFER, *Z. Kr.* 7, 285; *J.* 1882, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 573) Tafeln. F: 122° (SCH.). —  $2 C_2H_5N_3 + 2 HCl + PtCl_4$  (E.). Triklin pinakoidale (HA., *Z. Kr.* 6, 130; *J.* 1881, 329; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 574) Krystalle. F: 197° (SCH.).

$\omega$ -Methyl-biguanid  $C_2H_5N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . B. Das Kupfersalz entsteht beim Erwärmen von Dicyandiamid mit einer Lösung von Kupferhydroxyd in Methylamin; die freie Base wird aus dem Sulfat durch Baryt abgeschieden (REIBENSCHUE, *M.* 4, 388, 392). — Zäher Sirup. Starke zweisäurige Basis (R.). Zieht Kohlensäure an (R.). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Methylguanidin (?), Guanidin, Methylharnstoff, Harnstoff und Methylamin (EMICH, *M.* 12, 12).

$Cu(C_2H_5N_3)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$  (über Schwefelsäure getrocknet). Tief rosarote Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich löslich in kaltem Wasser (R.). —  $2 C_2H_5N_3 + H_2SO_4$ . Kurze Prismen. Leicht löslich in Wasser (R.). —  $Cu(C_2H_5N_3)_2 + H_2SO_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Pfirsichblütrote Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (R.). —  $C_2H_5N_3 + H_2SO_4$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Seidenglänzende strahlige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). —  $C_2H_5N_3 + H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle (E.).

Kohlensäure-methylamid-hydroxylamid, N'-Oxy-N-methyl-harnstoff  $C_2H_5O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ . B. Aus Methylisocyanat und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur (FRANCESCONI, PARBOZZANI, *G.* 31 II, 343). — Tafeln. F: 127° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther. — Reduziert FEHLINGSche Lösung. Wird durch  $FeCl_3$  blaviolett gefärbt.

Kohlensäure-methylamid-nitramid, N'-Nitro-N-methyl-harnstoff  $C_2H_5O_2N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$ . B. Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Diazomethan auf Nitroharnstoff (DEGNER, v. PUCHMANN, *B.* 30, 651). — Leicht lösliche Nadeln (aus Benzol). F: 105–106°. — Gibt mit  $FeSO_4$  und  $H_2SO_4$  die Nitraminreaktion. Beim Erwärmen mit Kali wird Methylamin abgespalten. —  $KC_2H_4O_2N_3$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (Zers.).

Thiokohlensäure-mono-methylamid, N-Methyl-thiocarbaminsäure  $C_2H_5ONS = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot SH$  bezw.  $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot OH$  bezw.  $CH_3 \cdot N:C(OH)(SH)$ . — Methylaminsalz  $C_2H_5ONS + CH_3N$ . B. Beim Einleiten von COS in die alkoholische Lösung von Methylamin (FREUND, ASBRAND, *A.* 265, 173). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 120–121°. Äußerst löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Zersetzt sich an der Luft.

Thiokohlensäure-amid-methylamid, N-Methyl-thioharnstoff  $C_2H_5N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus Methylsenföl und wäßr. (ANDREASCH, *M.* 2, 277) oder alkoholischem (NÄF, *A.* 265, 113) Ammoniak. Aus rhodanwasserstoffsäurem Methylamin bei 130–150° (SALKOWSKI, *B.* 26, 2500). Durch Erhitzen von Methylthiocarbaminsäuremethyl- oder äthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (DELEPINE, *C. r.* 134, 1222; *Bl.* [3] 27, 814). — Prismen. F: 118° (A.), 119° (DE.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (A.). — Gibt mit feuchtem Silberoxyd Methylcyanamid (BRENTHESEN, KLINGER, *B.* 11, 493). Beim Erwärmen von Methylthioharnstoff mit  $\alpha, \beta$ -Dichlor-äther und Wasser entsteht 2-Methylamino-thiazol

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot NH \cdot C : N \cdot CH \\ | \quad \quad \quad | \\ S \quad \quad \quad CH \end{array}$$
 (Syst. No. 4272, (NÄF). Aus Methylthioharnstoff und Chloraceton entsteht 2-Methylamino-4-methyl-thiazol (TRAUMANN, *A.* 249, 43; YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 68). Analog reagiert  $\omega$ -Brom-acetophenon (TA.). Beim Einleiten von Dicyan in die alkoholische Lösung von Methylthioharnstoff entsteht Methylthioparabansäurediimid

$$SC \begin{array}{c} \diagup N(CH_3) - C : NH \\ \diagdown NH - C : NH \end{array}$$
, das beim Erhitzen mit konz. Chlorwasserstoffsäure Methylthioparabansäure (Syst. No. 3614) liefert (ANDREASCH). Beim Kochen von Methylthioharnstoff mit Cyanessigester und alkoholischem Natriumäthylat entsteht 4-Oxo-6-imino-2-thio-1-methyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3615) (W. TRAUBE, WINTER, *Ar.* 244, 15; BAYER & Co., D. R. P. 156055; *C.* 1905 I, 58). —  $C_2H_5N_2S + HI$ . Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter 100° (BR., K.). —  $4 C_2H_5N_2S + PtCl_4$ . Tafeln (KURNAKOW, *ZK.* 25, 581; *J. pr.* [2] 50, 499).

Thiokohlensäure-bis-methylamid, N,N'-Dimethyl-thioharnstoff  $C_4H_{11}N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Methylsenföl und Methylamin (ANDREASCH, *M.* 2, 277). Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von methylthiocarbaminsäurem Methylamin, erhalten aus Methylamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (HOFMANN, *J. pr.* [1] 104, 81; SALKOWSKI, *B.* 24, 2729). Beim Erwärmen von Methylthiocarbaminsäuremethyl- oder -äthylester mit alkoholischem Methylamin auf 100° (DELEPINE, *C. r.* 134, 1222; *Bl.* [3] 27, 814). Beim Erhitzen von Dimethylthiuramdisulfid  $[CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot]_2$  auf 100° (v. BRAUN, *B.* 35, 822). — Äußerst zerfließliche Tafeln (TRAUMANN, *A.* 249, 49). F: 51,5° (HICHT, *B.* 23,

286), 51–52° (DIXON, *Soc.* 63, 328), 61° (FREUND, ASBRAND, *A.* 285, 170), 62° (DE.). — Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr schwer in Ligroin (HE.). — Liefert bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd Methylsenföl (HOFM.). Reagiert mit Dicyan entsprechend dem Monomethylthioharnstoff (S. 70) (A.). Geht bei der Einw. von überschüssigem Methylamin und Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung in N.N'.N''-Trimethyl-guanidin über (SCHENCK, *Ar.* 247, 482). Gibt mit Chloraceton 2-Methylimino-3,4-dimethyl-thiazol-dihydrid

$\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$   
 $\begin{array}{c} \text{S} \text{---} \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$  (Syst. No. 4272) (TRAUMANN, *A.* 249, 49). Beim Erwärmen von Dimethylthioharnstoff mit  $\alpha, \beta$ -Dichlor-äther und Wasser entsteht 2-Methylimino-3-methyl-thiazol-dihydrid (Syst. No. 4272) (NÄF, *A.* 265, 114). — N.N'-Dimethyl-thioharnstoff liefert ein farbloses Chlorosurat vom Schmelzpunkt 108° und ein Nitroso-Derivat vom Schmelzpunkt 47° (FR., ASB.).

**N-Methyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N-Methyl-thioallophansäure-methyl-ester**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Methylamin (DORAN, *Soc.* 79, 910). — Nadeln. F: 146°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Benzol, Wasser. — Wird durch ammoniakalisches Silbernitrat leicht entschwefelt.

**N-Methyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, N-Methyl-thioallophansäure-äthyl-ester**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid und Methylamin (DORAN, *Soc.* 69, 330). — Prismen (aus Ligroin). F: 119–120°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Wasser und kaltem Ligroin.

**N-Methyl-N'-cyan-thioharnstoff**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ . *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch Zusatz von Methylsenföl zu einer alkoholischen Lösung von Natrium-cyanamid; sie liefert mit Säuren in wäßr. Lösung den freien N-Methyl-N'-cyan-thioharnstoff (WUNDERLICH, *B.* 19, 449; HECHT, *B.* 25, 752). — Krystalle. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder in Gegenwart freier Säure in Cyanamid und Methylsenföl (W.). —  $\text{NaC}_3\text{H}_4\text{N}_3\text{S}$ . Krystalle (W.).

**Dithioallophansäure-methylamid,  $\omega$ -Methyl-dithiobiuret**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Man behandelt die Lösung der Natriumverbindung des N-Methyl-N'-cyan-thioharnstoffs (s. o.) in Wasser bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erst in der Kälte, dann bei Siedehitze mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (HECHT, *B.* 25, 753). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 153°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Zeigt die Biuretreaktion. Schmeckt intensiv bitter.

**N.S-Dimethyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{CN}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 719. — *B.* Man vermischt vorsichtig äquimolekulare Mengen Methylsenföl und Natriumcyanamid in alkoholischer Lösung und verdampft das Gemisch mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid zur Trockne (HECHT, *B.* 23, 1658). — Blätter (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 194–195° (H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Ligroin (H.).

**N-Methyl-S-äthyl-isothioharnstoff**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N-Methyl-thioharnstoff und Äthyljodid (JOHNSON, HEYL, *Am.* 37, 632). — Die Base ist nicht isoliert worden. —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} + \text{HI}$ . Dickes Öl, das im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach längerer Zeit erstarrt, aber an der Luft wieder zerfließt. Gibt mit Formyl-essigester in alkalischer Lösung 6-Oxo-2-äthylthio-1-methyl-pyrimidin-dihydrid (Syst. No. 3635) und reagiert entsprechend mit Acetessigester. — Pikrat s. Syst. No. 523.

**N-Methyl-S-äthyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{CN}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Methyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Äthyljodid in Alkohol (WUNDERLICH, *B.* 19, 451). — Krystalle. F: 106°; leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol (W.).

**N-Methyl-S-propyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{CN}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 719. — *B.* Analog dem N.S-Dimethyl-N'-cyan-isothioharnstoff (s. o.) (HECHT, *B.* 23, 1659). — Blätter oder Nadeln (aus Wasser). F: 90,5° (H.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Ligroin, ziemlich schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol (H.).

**N-Methyl-S-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{CN}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Zur Konstitution vgl. WH., J., *Am. Soc.* 25, 719. — *B.* Analog dem N.S-Dimethyl-N'-cyan-isothioharnstoff (s. o.) (H., *B.* 23, 1659). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77,5° (H.).



**Thiokohlensäure-methylamid-hydroxylamid, N'-Oxy-N-methyl-thioharnstoff**  $C_2H_5ON_2S = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Aus festem Hydroxylamin und Methylsenföl in ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* 298, 120). — Sechseckige Tafeln. Verpufft bei 101°. Sehr wenig löslich in Äther, leicht in Alkohol und Wasser. Mit  $FeCl_3$  entsteht in wäßr. Lösung eine schmutziggviolette, in alkoholischer Lösung olivgrüne Färbung.

**Thiokohlensäure-methylamid-hydrasid, N-Methyl-thiocarbamidsäure-hydrasid, 4-Methyl-thiosemicarbasid**  $C_2H_7N_3S = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von alkoholischem Hydrazinhydrat mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Methylsenföl in Alkohol (PULVERMACHER, *B.* 27, 622). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 137–138°. Löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. — Beim

Kochen mit Acetylchlorid entsteht die Verbindung  $CH_3 \cdot N : C \begin{array}{c} \text{NH} \cdot N \\ \text{S} \text{---} \text{C} \cdot CH_3 \end{array}$  (Syst. No. 4544).

**4-Methyl-1-formyl-thiosemicarbasid**  $C_2H_5ON_2S = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Bei 1-stündigem Kochen von 4-Methyl-thiosemicarbasid mit absoluter Ameisensäure (PULVERMACHER, *B.* 27, 623). — Atlasglänzende Stäbchen (aus Alkohol). *F.*: 148° (FREUND, SCHWARZ, *B.* 29, 2489). Löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin. — Bei kurzem Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht die Verbindung

$CH_3 \cdot N : C \begin{array}{c} \text{NH} \cdot N \\ \text{S} \text{---} \text{CH} \end{array}$  (Syst. No. 4544) (P.; F., SCH.). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt

bildet sich Mercaptomethyltriazol  $CH_3 \cdot N \begin{array}{c} \text{CH} : N \\ \text{C}(\text{SH}) : N \end{array}$  (Syst. No. 3872) (F., SCH.). — Das Hydrochlorid schmilzt bei ca. 250° (F., SCH.).

**Dithiokohlensäure-methylamid, N-Methyl-dithiocarbamidsäure**  $C_2H_5NS_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CS_2H$ . *B.* Das Methylaminsalz entsteht aus wäßr. Methylamin und  $CS_2$  in Alkohol (FREUND, ASBRAND, *A.* 285, 175; vgl. HOFMANN, *J. pr.* [1] 104, 81). Das Natriumsalz entsteht aus Methylamin und  $CS_2$  in Natronlauge (DELÉPINE, *C. r.* 144, 1126; *Bl.* [4] 3, 641). — Weder Säure noch Salze sind isoliert. — Die Lösungen der Salze geben beim Erwärmen mit Schwermetallsalzen, insbesondere  $HgCl_2$  (H., *B.* 1, 172; *C. r.* 67, 928; *Proc. Royal Soc. London* 17, 70) oder basischem Bleiacetat (D.) Methylsenföl. Die alkoholische Lösung des Methylaminsalzes liefert, unter Druck erwärmt, N,N'-Dimethyl-thioharnstoff (H., *J. pr.* [1] 104, 81; *J.* 1868, 657). Das Methylaminsalz läßt sich in gut gekühlter Lösung unter geeigneten Bedingungen durch Bromwasser (F., A., *A.* 285, 156, 176) oder durch Jod (v. BRAUN, *B.* 35, 821) in Dimethylthiuramdisulfid (s. u.) überführen. Beim Versetzen der alkoholisch-wäßrigen Lösung mit Brom in Chloroform entsteht die Verbindung  $CH_3 \cdot N : C \begin{array}{c} \text{S} \text{---} \text{S} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CS} \end{array}$  (Syst. No. 4445) (F., A., *A.* 285, 175).

**N-Methyl-dithiocarbamidsäure-methylester**  $C_2H_5NS_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution s. DELÉPINE, *Bl.* [3] 27, 816. — *B.* Aus äquimolekularen Mengen methyldithiocarbaminsäurem Methylamin und  $CH_3I$  (D., *Bl.* [3] 27, 813; v. BRAUN, *B.* 35, 3381). — Dicke Flüssigkeit. Erstarrt in verflüssigtem Methylchlorid (D.).  $Kp_{20}$ : 155–156° (v. B.). Besitzt keine basischen Eigenschaften (v. B.). Unlöslich in verdünnten Alkalien (D.). — Wird beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck vollständig in Methylsenföl und Methylmercaptan gespalten; bleibt beim Erhitzen unter Druck auf 150–160° unverändert (v. B.). Durch Erhitzen mit Ammoniak in alkoholischer Lösung auf 100° entsteht unter Abspaltung von Methylmercaptan Methylthioharnstoff; analog wirken Methyl- und Dimethylamin (D.).

**Bis-[methylthiocarbaminyl]-disulfid, N,N'-Dimethyl-thiuramdisulfid**  $C_2H_5N_2S_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Umschütteln) von Bromwasser in das mit Äther überschichtete, gekühlte Gemisch aus wäßr. 33%iger Methylaminlösung, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, das methyldithiocarbaminsäures Methylamin enthält (FREUND, ASBRAND, *A.* 285, 176). Durch Zusatz von Jod zu einer eiskalten alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylamin und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff (v. BRAUN, *B.* 35, 821). — Mikroskopische Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 109° (Zera.) (F., A.), 102° (v. B., *B.* 35, 821). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin (F., A.). In kaltem konz. alkoholischem Natriumäthylat mit rotgelber Farbe unter Bildung eines Salzes löslich (v. B., *B.* 35, 826). — In verschlossenem Gefäße längere Zeit haltbar; zersetzt sich nach langem Stehen allmählich unter Auftreten von Senfölgeluch, rascher bei 100° einerseits unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefel und Methylsenföl, andererseits von Schwefelkohlenstoff, Schwefel und N,N'-Dimethyl-thioharnstoff (v. B., *B.* 35, 823). Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in  $H_2S$  und Methylsenföl (F., A.). Gibt mit Brom in Chloroform das Tribromid der Ver-

bindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{S} \text{---} \text{S} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CS} \end{array}$  (Syst. No. 4445) (F., A.). Durch Einw. von Jod auf die alkoh.

Lösung des Natriumsalzes entstehen Schwefel und Methylsenföl (v. B., B. 35, 829). Bei der Einw. von Methylendijodid auf Dimethylthiuramdisulfid scheint eine Verbindung

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_4 = \begin{array}{c} \text{S} \text{---} \text{C}(\text{N} \cdot \text{CH}_3) \text{---} \text{S} \\ \text{S} \text{---} \text{C}(\text{N} \cdot \text{CH}_3) \text{---} \text{S} \end{array} \text{CH}_3$  (F: 118°) zu entstehen (v. B., B. 36, 2270). Dimethylthiuramdisulfid reagiert mit Isopropyljodid hauptsächlich unter Bildung von Diisopropyldisulfid und Methylsenföl (v. B., B. 36, 2268). Bei der Einw. der alkoholisch-alkalischen Lösung auf Benzoylchlorid entsteht Benzoyldisulfid (v. B., B. 36, 2272).

S.S'-Dimethyl-isothiuramdisulfid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_4 = [\text{HN} \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{S} \cdot]_2$  s. Bd. III, S. 221.

**Kohlensäure-methylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-carbamidsäure-methylester, N.N-Dimethyl-urethyan**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Chlorameisensäuremethylester und 33%igem wäbr. Dimethylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 8, 299). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{760}$ : 131°;  $\text{D}^{15}$ : 1,012 (F., K.). Mischbar mit kaltem und warmem Wasser (WILLSTÄTTER, B. 35, 602). Reagiert neutral; mit Wasserdampf auch aus saurer Lösung flüchtig (W.). — Höchst konz. Salpetersäure erzeugt den Ester  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (F., K.).

**Kohlensäure-äthylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-carbamidsäure-äthylester, N.N-Dimethyl-urethan**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Dimethylamin und Chlorameisensäureäthylester (SCHREINER, J. pr. [2] 21, 126; FRANCHIMONT, R. 3, 222 Anm.). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}$ : 139–140° (SCH.);  $\text{Kp}_{760}$ : 147°;  $\text{D}^{15}$ : 0,9725 (F.). — Löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung von  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (F., KLOBBIE, R. 8, 298). Liefert mit Ammoniak keinen N.N-Dimethyl-harnstoff (F.).

**Kohlensäure-chlorid-dimethylamid, N.N-Dimethyl-carbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-dimethylamid**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONCl} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{COCl}$ . B. Beim Eintropfen einer auf 0° gekühlten Lösung von Dimethylamin in 20 Tln. Benzol, in eine unter 0° gekühlte Lösung von Phosgen in 13 Tln. Benzol (FRANCHIMONT, ROUFFAER, R. 13, 333; vgl. MICHLER, ESCHERICH, B. 12, 1163). Man leitet Phosgen über geschmolzenes Dimethylamin-hydrochlorid (HANTZSCH, SAUER, A. 299, 85). — Erstarrt im Kältegemisch; schmilzt bei –33°;  $\text{Kp}_{760}$ : 167–167,5°;  $\text{D}^{15}$ : 1,174 (F., R.).  $\text{D}^{20}$ : 1,1678;  $\text{D}^{25}$ : 1,1657 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 388). Leicht löslich in  $\text{CS}_2$ , Äther, Benzol (M., E.).  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,44904;  $n_{\text{D}}^{25}$ : 1,45196;  $n_{\text{D}}^{30}$ : 1,46538 (BR.). — Gibt mit wäbr. Hydroxylamin bei 0° N'-Oxy-N.N-dimethyl-harnstoff (H., S.). Liefert beim Kochen der ätherischen Lösung mit Natriumdraht Tetramethyloxamid (F., R.). Wird von Wasser in Dimethylamin, Kohlendioxyd und Salzsäure zersetzt (M., E.; H., S.). Gibt, in Benzol gelöst, mit Dimethylamin Tetramethylharnstoff, mit Anilin N.N-Dimethyl-N'-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1627) (M., E.).

**Kohlensäure-amid-dimethylamid, N.N-Dimethyl-harnstoff, asymm. Dimethyl-harnstoff**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus Kaliumcyanat und schwefelsaurem Dimethylamin (FRANCHIMONT, R. 2, 122; 3, 222). Aus Dimethylcyanamid und heißer Kalilauge (v. BRAUN, RÖVER, B. 36, 1197). Aus O.N.N-Trimethyl-isoharnstoff beim Erwärmen mit Salzsäure oder Wasser (Mc KEE, Am. 42, 25). — Monoklin-prismatische (MEZ, Z. Kr. 35, 248; vgl. GROTH, Ch. Kr. 3, 550) Säulen (aus Alkohol oder  $\text{CHCl}_3$ ). D: 1,255 (M.). F: 182° (FR., R. 2, 122; FAWSITT, Soc. 87, 496). Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Äther (FR., R. 3, 223). — Liefert mit konz. Salpetersäure Dimethylnitramin und  $\text{CO}_2$  (FR., R. 3, 224). Beim Einleiten von Chlor in die kalte wäbr. Lösung entsteht N'.N'-Dichlor-N.N-dimethyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, Soc. 95, 132). N.N-Dimethyl-harnstoff wird durch mehrtägiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Dimethylamin zersetzt (FA.). Geschwindigkeit seiner Zersetzung beim Erhitzen in sauren und alkalischen Lösungen: FA. Beim Kochen von N.N-Dimethyl-harnstoff mit Essigsäureanhydrid entstehen Cyanursäure und N.N-Dimethyl-acetamid (VAN DER ZANDE, R. 8, 233). N.N-Dimethyl-harnstoff gibt beim Erhitzen mit Benzil bis 195° Diphenylacetylendiurein

$\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$  (Syst. No. 4144) (BILTZ, B. 41, 172), beim Kochen mit Benzoin

und Eisessig Diphenylglyoxalon  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$  (Syst. No. 3572) (BILTZ, B. 40, 4804). —

N.N-Dimethyl-harnstoff schmeckt sehr süß (FR., R. 2, 122). —  $\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2 + \text{HNO}_3$ . Kry-stalle. F: 101° (FR., R. 2, 122). — Oxalat  $\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 105° (v. D. ZANDE, R. 8, 224). — Pikrat s. Syst. No. 523.

**Kohlensäure-methylamid-dimethylamid, N.N.N'-Trimethyl-harnstoff**  $C_4 H_{10} O N_3$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Methylcarbonimid und Dimethylamin in Äther (FRANCKMONT, R. 3, 226). — Sehr leicht zerfließliche, monoklin-prismatische (MEZ, Z. Kr. 35, 250; vgl. GROTH, Ch. Kr. 3, 551) Säulen (aus Äther). D: 1,19 (MEZ). F: 75,5°;  $Kp_{740}$ : 232,5° (korr.) (F.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Äther und Benzol (F.). — Liefert mit höchst konz. Salpetersäure Dimethylnitramin, Methylamin und Kohlendioxyd (F.).

**Kohlensäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-harnstoff**  $C_6 H_{14} O N_4$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus  $(CH_3)_2 N \cdot COCl$  und Dimethylamin in Benzol (MICHLEB, ESCHERICH, B. 12, 1164; vgl. F., R. 3, 226 Anm., 229). — Flüssig.  $Kp_{740}$ : 177,5° (korr.) (F.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (M., E.). D<sup>15</sup>: 0,972 (F.). Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Salzsäure: HANTZSCH, VOGEL, B. 34, 3148. — Liefert mit höchst konz. Salpetersäure Dimethylnitramin, Dimethylamin und Kohlendioxyd (F.).

**N.N-Dimethyl-N'-oxymethyl-harnstoff**  $C_4 H_{10} O_2 N_3$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus N.N-Dimethyl-harnstoff und Formaldehydlösung in Gegenwart von Baryt (EINHORN, HAMBURGER, A. 361, 135). — Tafelchen (aus Alkohol); Nadeln (aus Essigester). F: 110°.

**Bis-[N.N-dimethyl-ureido]-methan, Methylen-bis-[N.N-dimethyl-harnstoff]**  $C_6 H_{16} O_4 N_4$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus N.N-Dimethyl-harnstoff und Formaldehydlösung mittels verdünnter Chlorwasserstoffsäure (EINHORN, HAMBURGER, A. 361, 136). — Prismen (aus Essigester + Chloroform). F: 183,5–184°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

**Äthyliden-bis-[N.N-dimethyl-harnstoff]**  $C_8 H_{18} O_4 N_4$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Bei zweitägigem Stehen von gepulvertem N.N-Dimethyl-harnstoff mit Acetaldehyd (VAN DER ZANDE, R. 8, 236). — Krystalle (aus Essigester). Schmilzt unter Bräunung bei 160°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Essigester, weniger in Benzol, unlöslich in Äther.

**N.N-Dimethyl-N'-[β,β-trichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff, Chloral-N.N-dimethyl-harnstoff**  $C_6 H_8 O_3 N_2 Cl_3$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ . B. Aus N.N-Dimethyl-harnstoff und Chloral in verdünnten wäsr. Lösungen (VAN DER ZANDE, R. 8, 239). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser und Äther.

Verbindung von N.N-Dimethyl-harnstoff mit Chloralhydrat (?)  $C_6 H_{11} O_3 N_2 Cl_2$ ,  $= C_2 H_5 ON_2 + CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot (?)$ . B. Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Chloral auf N.N-Dimethyl-harnstoff in konz. Lösungen, neben Chloral-N.N-dimethyl-harnstoff (v. D. ZANDE, R. 8, 239). — F: 74°. Zersetzt sich an der Luft.

**Glykose-N.N-dimethyl-ureid**  $C_8 H_{15} O_4 N_3$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Glykose und N.N-Dimethyl-harnstoff bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (SCHOEBL, R. 23, 65). — F: 157° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20}$ : -33° (in 5%iger wäsr. Lösung).

**Diäthylmalonsäure-bis-[N.N-dimethyl-ureid]**  $C_{11} H_{21} O_6 N_4$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2 H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus N.N-Dimethyl-harnstoff und Diäthylmalonylchlorid beim Erhitzen auf 100° und dann auf 120–130° (EINHORN, A. 359, 181; D. R. P. 193446; C. 1908 I, 1000). — Krystalle (aus Wasser). F: 158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Äther. Löslich in Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure,  $ZnCl_2$  oder Chlorwasserstoff C.C-Diäthyl-barbitursäure (Syst. No. 3618).

**N'.N'-Dichlor-N.N-dimethyl-harnstoff**  $C_4 H_8 ON_2 Cl_2$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot CO \cdot NCl_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in die kalte wäsr. Lösung von N.N-Dimethyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜRSCH, Soc. 95, 132). — Gelbliches stechend riechendes Öl. Sehr unbeständig.

**Kohlensäure-iminomethyläther-dimethylamid, N.N-Dimethyl-carbaminsäure-iminomethyläther, O.N.N'-Trimethyl-isoharnstoff**  $C_5 H_{11} ON_3$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot C:NH \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Dimethylcyanamid und  $NaO \cdot CH_3$  in wenig Methylalkohol (MO KEE, Am. 42, 22). —  $Kp_{740}$ : 60,5°;  $Kp_{760}$ : 86°;  $Kp_{780}$ : 146,5° (Zers.). Leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. — Wird bei längerem Erhitzen auf 100° in  $CH_3 \cdot OH$  und Dimethylcyanamid gespalten. Gibt beim Erwärmen mit Wasser  $CH_3 \cdot OH$  und N.N-Dimethyl-harnstoff. Die konz. wäsr. Lösung greift die Haut stark an. —  $C_5 H_{11} ON_3 + HCl$ . Nadeln. Schmilzt bei 91° bei schnellem Erhitzen unter Entwicklung von  $CH_3 Cl$ . Nimmt aus der Luft Wasser auf. Zerfällt beim Stehen in N.N-Dimethyl-harnstoff und  $CH_3 Cl$ .

**Kohlensäure-dimethylamid-nitril, N.N-Dimethyl-carbaminsäurenitril, Dimethylcyanamid**  $C_4 H_7 N_3$ ,  $= (CH_3)_2 N \cdot CN$ . B. Entsteht neben Tetramethylharnstoff beim Eintragen von KCN in eine alkoh. Lösung von Dimethyl-chloramin (BERG, C. r. 116, 888; A. ch. [7] 3, 352). Aus Bromcyan und Dimethylamin in Äther (WALLACH, B. 32, 1873). Durch Einw. von Bromcyan auf Tetramethylmethylen-diamin in Äther (v. BRAUN, ROVER, B. 36, 1197). — Darst. 1 Mol.-Gew. Dimethylammoniumchlorid versetzt man mit  $\frac{1}{2}$  seines

Gewichtetes Wasser und viel Äther, fügt unter Kühlung 2,5 Mol.-Gew. festes Kali und vorsichtig eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Bromcyan in der dreifachen Menge Wasser hinzu, trocknet die ätherische Schicht mit  $\text{CaCl}_2$ , entfernt etwas überschüssiges  $\text{BrCN}$  durch etwas  $\text{KCN}$  und fraktioniert (Mc KEE, *Am. J.* 42, 23 Anm. 1). — Öl.  $\text{Kp}_{14}$ :  $52^\circ$  (W.);  $\text{Kp}_{15}$ :  $68^\circ$  (v. B., R.);  $\text{Kp}_{104}$ :  $98^\circ$ ;  $\text{Kp}_{140}$ :  $164^\circ$  (Mc KEE, *Am. J.* 36, 211);  $\text{Kp}_{760}$ :  $163,5^\circ$  (BERG). Leicht löslich in Wasser (BERG). — Liefert mit heißer Kalilauge N,N-Dimethyl-harnstoff (v. B., R.). Gibt mit  $\text{H}_2\text{S}$  und alkoholischem Ammoniak N,N-Dimethyl-thioharnstoff (WA.).

N,N-Dimethyl-guanidin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ . V. Im normalen Harn von Menschen und Hunden (ENGELAND, *H.* 57, 49; vgl. KUTSCHER, LOHMANN, *H.* 48, 422). Isolierung daraus: ENG. — B. Aus salzsaurem Dimethylamin und Cyanamid bei  $105-110^\circ$  (TATARINOW, *C. r.* 89, 608; *J.* 1879, 401; ERLÉNMEYER, *B.* 14, 1868). Aus S-Methyl-isothioharnstoff-Hydrojodid und überschüssiger 33%iger Dimethylaminlösung (WHEELER, JAMIESON, *C.* 1908 I, 1468). —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3 + \text{HCl}$ . Rhombische (HAUSHOFER, *Z. Kr.* 6, 131; *J.* 1881, 330) Tafeln (ERL.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3 + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe, rhombisch-bipyramidale (H., *Z. Kr.* 7, 283; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 572) Tafeln. F:  $144^\circ$ ; zersetzt sich gegen  $150^\circ$  (E.). —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Triklin-pinakoidale (H., *Z. Kr.* 6, 131; *J.* 1881, 330; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 573) Tafeln (ERL.). Leicht löslich (T.).

Kohlensäure-dimethylamid-hydroxylamid, N'-Oxy-N,N-dimethyl-harnstoff  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . B. Entsteht in wäbr. Lösung aus  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{COCl}$  und Hydroxylamin (HANTZSCH, SAUER, *A.* 299, 86). — Nicht isoliert. — Die Lösung ist sehr zeretzlich. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine violette Färbung. Reduziert Silberlösung sofort.

N,N-Dimethyl-carbamidsäure-nitrosohydroxylamid, N'-Nitroso-N'-oxy-N,N-dimethyl-harnstoff  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{OH}$  bezw.  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ . B. Aus der wäbr. Lösung des Oxyharnstoffs durch  $\text{N}_2\text{O}_3$  bei  $0^\circ$  (HANTZSCH, SAUER, *A.* 299, 88). — Gelbliches Öl. Mischbar mit Wasser, wird leicht von Äther aufgenommen. — Ist in der Kälte gegen Säuren sehr beständig. Wird durch Alkalien und Ammoniak bei  $0^\circ$  in Dimethylamin, untersalpेत्रige Säure und Kohlensäure gespalten.

Thiokohlensäure-O-äthylester-dimethylamid, N,N-Dimethyl-thiocarbamid-säure-O-äthylester, „N,N-Dimethyl-xanthogenamid“  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONS} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Dimethyl-diäthyl-phenyl-dithiobiuret  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in die alkoholhaltige Chloroform-Lösung, neben anderen Produkten (BILLETER, RIVIER, *B.* 37, 4325). — Eigentümlich riechende Flüssigkeit. F:  $13,8^\circ$ .  $\text{Kp}_{10}$ :  $82,6^\circ$ . Raucht an feuchter Luft.

Thiokohlensäure-chlorid-dimethylamid, N,N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-chlorid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NClS} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CSCl}$ . B. Aus Thiophosgen und Dimethylamin (BILLETER, *B.* 26, 1886). — Prismen. F:  $42^\circ$ . Sehr leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Äther, etwas weniger in Petroläther.

Thiokohlensäure-amid-dimethylamid, N,N-Dimethyl-thioharnstoff  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ . B. Beim Erhitzen von rhodanwasserstoffsäurem Dimethylamin auf  $130^\circ$  (SALKOWSKI, *B.* 26, 2505). Aus Dimethylcyanamid und  $\text{H}_2\text{S}$  in alkoholischem Ammoniak (WALLACH, *B.* 32, 1874). — Prismen (aus heißem Wasser). F:  $159^\circ$  (S.),  $158-159^\circ$  (W.).

Thiokohlensäure-methylamid-dimethylamid, N,N,N'-Trimethyl-thioharnstoff  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} = (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Methylsenföl und Dimethylamin in Alkohol (DIXON, *Soc.* 67, 557). Beim Erhitzen von Methylthiocarbamidsäuremethylester oder -äthylester mit Dimethylamin in Alkohol auf  $100^\circ$  (DELÉPINE, *C. r.* 134, 1222; *Bl.* [3] 27, 814). — Prismen (aus ligroinhaltigem Benzol). F:  $87-88^\circ$  (DI.),  $87^\circ$  (DE.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , weniger in kaltem Benzol (DI.).

Dithiokohlensäure-dimethylamid, N,N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NS}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$ . B. Entsteht in Form des Dimethylaminsalzes aus 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in Alkohol und 1 Mol.-Gew.  $\text{CS}_2$  (DELÉPINE, *C. r.* 134, 715; *A. ch.* [7] 29, 95). Das Natriumsalz entsteht aus je 1 Mol.-Gew. Dimethylamin,  $\text{CS}_2$  und  $\text{NaOH}$  (D., *C. r.* 144, 1126; *Bl.* [4] 3, 643). —  $\text{NaC}_3\text{H}_7\text{NS}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Verwittert leicht, hält bei  $115^\circ$   $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser fest, das bei  $130^\circ$  entweicht (D., *C. r.* 146, 982; *Bl.* [4] 3, 660). —  $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NS}_2)_3$ . Dunkelgrüne Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Kryoskopisches Verhalten: D., *Bl.* [4] 3, 646, 651. —  $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NS}_2)_3 + 2\text{CHCl}_3$ . Schwarze verwitternde Prismen (aus Chloroform) (D., *Bl.* [4] 3, 651).

Dithiokohlensäure-methylester-dimethylamid, N,N-Dimethyl-dithiocarbamid-säure-methylester, N,N-Dimethyl-dithiourethylan  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in Alkohol, 1 Mol.-Gew.  $\text{CS}_2$  und 1 Mol.-Gew. Methyljodid

(DELÉPINE, *C. r.* 134, 715; *Bl.* [3] 27, 588, 591; v. BRAUN, *B.* 35, 3371, 3379). Aus N.N.S-Trimethyl-N'-phenyl-isothioharnstoff durch Erhitzen mit  $CS_2$  auf 150–200° (v. B.). — Krystallblätter (aus verdünntem Alkohol). F: 47° (D., *C. r.* 134, 715; *Bl.* [3] 27, 591). Mit Wasserdämpfen flüchtig (v. B.). Kp: 243°; unlöslich in Wasser und in Säuren, leicht löslich in Alkohol (D., *C. r.* 134, 715; *Bl.* [3] 27, 589, 591). Molekulare Verbrennungswärme: 951,15 Cal. (konst. Vol.), 953,9 Cal. (konst. Druck) (D., *C. r.* 136, 452). — Beim Erhitzen sowie gegen Säuren und Alkalien beständig (v. B.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen  $Na_2S$ , Natriummethylmercaptid, Trimethylamin und Bis-[dimethylamino]-methan (D., *C. r.* 134, 716; *Bl.* [3] 27, 590).

**Dithiokohlensäure-äthylester-dimethylamid**, N.N-Dimethyl-dithiocarbamid-säure-äthylester, N.N-Dimethyl-dithiourethan  $C_4H_9NS_2 = (CH_3)_2N \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem Methyl ester (S. 75) (DELÉPINE, *C. r.* 134, 715; *Bl.* [3] 27, 591). — Flüssig, erstarrt in verflüssigtem Methylchlorid zu Krystallen. F: 2°; Kp: 252°;  $D_4^{20}$ : 1,12581;  $D_4^{25}$ : 1,1108 (D., *Bl.* [3] 27, 591). Molekulare Verbrennungswärme: 1119,05 Cal. (konst. Vol.), 1122,0 Cal. (konst. Druck) (D., *C. r.* 136, 452).

**Bis-[dimethylthiocarbaminyl]-sulfid**, N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramsulfid  $C_8H_{19}N_2S_2 = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von Tetramethylthiuramdisulfid (s. u.) mit wäbr.-alkoh. Kaliumcyanid (v. BRAUN, STECHELE, *B.* 36, 2280). Aus dimethyl-dithiocarbamidsaurem Dimethylamin und Halogencyan bzw. Dimethylthiocarbamidsäurechlorid (v. B., St.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in kaltem Äther. — Beständig gegen verdünnte Säuren. Wird von Alkalien unter Bildung von Dimethylamin zersetzt. Gibt beim Erwärmen mit Benzylamin N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff (Syst. No. 1698).

**Bis-[dimethylthiocarbaminyl]-disulfid**, N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramdisulfid  $C_8H_{19}N_2S_4 = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Oxydation von dimethyldithiocarbamidsaurem Dimethylamin in Alkohol mit einer alkoh. Jodlösung (v. BRAUN, *B.* 35, 820). — Weiße Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 146°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther (v. B., *B.* 35, 820). — Gibt bei Behandlung mit Kaliumcyanid in wäbr.-alkoholischer Lösung Tetramethylthiuramsulfid  $C_8H_{19}N_2S_2$  (s. o.) (v. B., STECHELE, *B.* 36, 2280).

**N.N'-Dimethyl-N-oxymethyl-harnstoff**  $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(CH_3 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Formaldehydlösung und N.N'-Dimethyl-harnstoff in Gegenwart von Baryt (EINHORN, HAMBURGER, *A.* 361, 137). — Prismen (aus Essigester). F: 92–93°. Hygroscopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

**Bis-[N.N'-dimethyl-ureido]-methan**, Methylen-bis-[N.N'-dimethyl-harnstoff]  $C_6H_{14}O_4N_4 = CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus N.N'-Dimethyl-harnstoff und Formaldehydlösung in Gegenwart von verdünnter Salzsäure (EINHORN, HAMBURGER, *A.* 361, 137). — Prismen (aus Chloroform + Essigester). F: 149–151°.

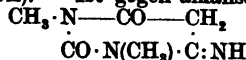
**Kohlensäure-äthylester-[methyl-acetyl-amid]**, N-Methyl-N-acetyl-carbamid-säure-äthylester, N-Methyl-N-acetyl-urethan  $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 30 g Methylurethan mit 60 g Essigsäure-anhydrid und 4 g  $ZnCl_2$  (KLOBBE, *R.* 9, 142). — F: –9° bis –8°. Kp<sub>760</sub>: 189° (korr.).  $D_4^{15}$ : 1,083.

**Dithiokohlensäure-methylester-[methyl-acetyl-amid]**, N-Methyl-N-acetyl-dithiocarbamid-säure-methylester  $C_5H_9ONS_2 = CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methylthiocarbamid-säure-methylester und Essigsäureanhydrid (DELÉPINE, *Bl.* [3] 29, 60). — Gelbes Öl. Kp<sub>3</sub>: 156–158°. — Wenig beständig. Ammoniak oder Ätzalkalien spalten die Acetylgruppe sofort ab.

**Oxamidsäure-[N.N'-dimethyl-ureid]**, N-Methyl-N-[methylocarbaminyl]-oxamid, Dimethyloxalursäure-amid  $C_6H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Dimethylparabansäure mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (MENSCHUTKIN, *Zh.* 7, 238; *A.* 178, 203). — Voluminöse Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Sublimiert zum Teil unzersetzt.

**Cyanessigsäure-[N.N'-dimethyl-ureid]**, N.N'-Dimethyl-N-cyanacetyl-harnstoff  $C_5H_9O_2N_3 = NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch Erwärmen von Cyanessigsäure, N.N'-Dimethyl-harnstoff und Acetanhydrid (BAUM, *B.* 41, 530, 532; BAEYER & Co., *D. R. P.* 175415; *C.* 1906 II, 1590). — Säulen (aus wenig Aceton durch Äther). F: 77,5–78,5° (BAUM). In der Wärme sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, leicht in Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin (BAUM). Bei Zimmertemperatur löst sich 1 Tl. in ca. 4,3 Tln.

Wasser, 21,4 Tln. Alkohol, 65,6 Tln. Benzol, 235 Tln. Äther (BAUM). Zersetzt sich beim Erhitzen über 210–220° (BAUM). — Ist gegen alkalische Agenzien sehr empfindlich und wird in die isomere Verbindung



(Syst. No. 3615) übergeführt, so durch Magnesia, die Alkalisalze der nichtflüchtigen, schwachen Säuren, durch  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  (BAUM; HÖRING, D. R. P. 182559; C. 1907 I, 1295).

**Succinamidsäure-methylureid, Methylsuccinursäureamid**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus Methylsuccinyl-harnstoff  $\text{CO} \cdot \text{NH} \text{---} \text{CO} \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 3616) und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN, *Ж.* 7, 244; A. 178, 210). — Blättchen (aus Alkohol). F: 205° bis 207°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

**Kohlensäure-methylimid, Isocyansäure-methylester, Methylisocyanat, Methylcarbonimid**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CO}$ . B. Entsteht in geringer Ausbeute, wenn 1 Tl. Kaliumcyanat und 2 Tle. methylschwefelsaures Kalium (möglichst rein und trocken) innig gemischt und destilliert werden (WURTZ, C. r. 27, 242; A. ch. [3] 42, 59; A. 71, 328; LEMOULT, C. r. 126, 43; A. ch. [7] 16, 352). Bei der Einw. von Diazomethan in Äther auf Nitroharnstoff (DEGNER, v. PECHMANN, B. 30, 649). Entsteht neben CO und  $\text{CO}_2$  aus Methylisocyanid und Quecksilberoxyd (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 229; A. 149, 313). Durch Erwärmen von Natriumazid, gelöst in Diisoamyläther, und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (SCHBOETER, B. 42, 3357). Durch spontane Zersetzung von N-Bromacetamid-Natrium (Bd. II, S. 182) (MAUGUIN, C. r. 149, 792). Beim Erhitzen von Methylcarbamidsäurechlorid mit Calciumoxyd (GATTERMANN, SCHMIDT, A. 244, 35). Beim Erhitzen von N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff über den Schmelzpunkt (HOFMANN, B. 14, 2727). — Bewegliche Flüssigkeit von äußerst stechendem Geruch. Kp: 43–45° (GAU.), 42–43° (SCHB.), 40° (LEM.). Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, Soc. 79, 856. Molekulare Verbrennungswärme: 269,3 Cal. (bei konstantem Druck), 268,9 Cal. (bei konstantem Volum) (LEMOULT). — Polymerisiert sich mit größter Leichtigkeit zu Trimethylisocyanursäure (Syst. No. 3889) (WURTZ, A. ch. [3] 42, 61; J. 1854, 568; LEM.). Gibt in Berührung mit Wasser sogleich N,N'-Dimethyl-harnstoff (W., C. r. 27, 242; A. 71, 329). Liefert mit Ammoniak in ätherischer Lösung Methylharnstoff (DEGNER, v. PECHMANN, B. 30, 650; vgl. W., C. r. 27, 242; A. 71, 329). Entsprechend verläuft die Reaktion mit Methylamin unter Bildung von N,N'-Dimethyl-harnstoff (W., C. r. 32, 415; A. 80, 347) und mit Anilin unter Bildung von N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff (D., v. P.). Beim Erwärmen von Methylisocyanat mit Kali entstehen Methylamin und  $\text{CO}_2$  (W., C. r. 28, 224; A. 71, 332). Methylisocyanat verwandelt sich bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung in ein von Trimethylisocyanursäure verschiedenes Polymeres [Krystalle; F: 98°] (HOFMANN, B. 3, 765).

**N,N'.N''-Trimethyl-guanidin**  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Aus schwefelsaurem Guanidin und Dimethylsulfat im Druckrohr bei 150–160°, neben N,N'-Dimethyl-guanidin (SCHENCK, Ar. 247, 482). Aus N,N'-Dimethyl-thioharnstoff und Methylamin in absolut-alkoholischer Lösung in Gegenwart von  $\text{HgO}$  (SCH.). — Chloraurat. Nadeln. F: 155–156°. — Chloroplatinat. Nadeln oder briefkuvertartige Krystalle. F: 225–226°.

**Thiokohlensäure-methylimid, Methylisothiocyanat, Methylsenföhl**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CS}$ . B. Durch Umlagerung von Methylrhodanid bei 180–185° (HOFMANN, B. 13, 1350). Aus methylthiocarbamidsaurem Methylamin durch Erwärmen mit Silber-, Kupfer- oder Quecksilbersalzen, insbesondere  $\text{HgCl}_2$  (Ho., B. 1, 172; C. r. 67, 928; Proc. Royal Soc. London 17, 70). Aus methylthiocarbamidsaurem Natrium durch Kochen mit basischem Bleiacetat (DELEPINE, C. r. 144, 1126; Bl. [4] 8, 642). Beim Kochen von N,N'-Dimethyl-thiuramdisulfid  $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S}]_2$  mit Wasser oder Alkohol (FREUND, ASBRAND, A. 285, 177). Durch Einw. von Jod auf das Natriumsalz des N,N'-Dimethyl-thiuramdisulfides (v. BRAUN, B. 35, 829). — Darst. Man versetzt unter Kühlung 1 Mol. Methylamin in 3–4 Tln. Wasser mit 1 Mol.-Gew.  $\text{CS}_2$ , dann mit 1 Mol.-Gew.  $\text{NaOH}$ , verdünnt die Lösung mit Wasser, fügt etwas mehr als 1 Mol.-Gew. basisches Bleiacetat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Pb} \cdot \text{OH}$  hinzu und zersetzt das gebildete N-methyl-dithiocarbamidsäure Blei durch Kochen (D.). Weitere Darstellungsvorschriften findet man in den bei Äthylsenföhl (S. 123–124) zitierten Arbeiten.

Stechend nach Meerrettich riechende Krystalle; flüchtig mit Wasserdämpfen; F: 34° (HOFMANN, B. 1, 172). F: 35°; Kp<sub>760</sub>: 119° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,06912;  $n_D$ : 1,52046;  $n_D$ : 1,52576;  $n_D$ : 1,53852 (NASINI, SCALA, R. A. L. [4] 2, 619, 621; G. 17, 68, 70). Mol.-Refraktion: N., Sc.

Molekulare Verbrennungswärme der festen Substanz: 441,6 Cal. (konst. Vol.), 442,6 Cal. (konst. Druck) (BEETHELOT, *C. r.* 180, 443; *A. ch.* [7] 20, 200); Verbrennungswärme für den Dampf 392,06 Cal. (konst. Druck) (THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 197; *Ph. Ch.* 52, 348). Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 179; EGGER, *C.* 1904 I, 1390. Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 198. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 157, 179. — Bei der Oxydation des Methylsenföls mit Brom in alkoholhaltigem Chloroform entsteht das Tribromid des Methylimino-methyl-

$CH_3 \cdot N : C \text{---} N \cdot CH_3 + Br_2$  (Syst. No. 4445) (FREUND, ASERAND, *A.* 285, disulfazolidons  $S \text{---} S \text{---} CO$

168; vgl. HANTZSCH, WOLVERKAMP, *A.* 331, 279). Aus Methylsenföl und wäBr. (ANDREASCH, *M.* 2, 277) oder alkoh. (NÄF, *A.* 265, 113) Ammoniak entsteht Methylthioharnstoff. Methylsenföl gibt mit alkoh. Methylamin  $N \cdot N'$ -Dimethyl-thioharnstoff (AND.); reagiert analog mit Anilin (GEBHARDT, *B.* 17, 3038) und mit Dimethylamin (DIXON, *Soc.* 67, 557). Liefert mit alkoh. Natriumcyanamid  $N$ -Methyl- $N'$ -cyan-thioharnstoff (WUNDERLICH, *B.* 19, 449). Gibt mit festem Hydroxylamin und Äther  $N'$ -Oxy- $N$ -methyl-thioharnstoff (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* 298, 120). Beim allmählichen Versetzen einer eiskalten Lösung von alkoh. Hydrazinhydrat mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Methylsenföl entsteht Methylthiocarbamidsäurehydrazid (PULVERMACHER, *B.* 27, 622). Aus Methylsenföl und Methylhydrazin in Alkohol oder Äther bildet sich Dimethylthiosemicarbazid  $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$  (Syst. No. 387) (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* 29, 2920; BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* 37, 2320). Ein analoges Produkt (Syst. No. 2037) entsteht mit Phenylhydrazin (DIXON, *Soc.* 57, 261; vgl. B., O., W.). Methylsenföl gibt mit Aldehydammoniak in wäBr. Alkohol eine Verbindung  $C_6H_{11}N_2S$  (s. bei Aldehydammoniak, Syst. No. 3796) (DIXON, *Soc.* 61, 517). Liefert beim Erhitzen mit  $\beta$ -Amino-crotonsäureester auf dem Wasserbade  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -[methylthiocarbaminyl]-buttersäure-äthylester  $CH_3 \cdot C : (NH) \cdot CH(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , bei Gegenwart von etwas Wasser oder beim Erhitzen auf 150° entsteht Dimethylthiouracil  $CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot CH$

$CS \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$  (BEHREND, HESSE, *A.* 329, 343). Methylsenföl, gelöst in Alkohol,

gibt mit Glycin, gelöst in konz. Kalilauge, Methylthiohydantoin  $SC \begin{matrix} N(CH_3) \cdot CO \\ | \\ NH \text{---} CH_3 \end{matrix}$  (Syst. No. 3587) (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3285). Methylsenföl läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid in Thiobenzoesäuremethylamid überführen (SACHS, LOEY, *B.* 37, 877).

Dithiokohlensäure-dimethylester-methylimid  $C_2H_5NS_2 = CH_3 \cdot N : C(S \cdot CH_3)_2$ . *B.* Entsteht beim Erhitzen von Dimethylformocarbthialdin  $C_5H_9N_2S_2$  (s. Syst. No. 3796, bei Trimethyltrimethylentriamin) mit Methyljodid und Alkohol (DELÉPINE, *Bl.* [3] 15, 893; *A. ch.* [7] 9, 124). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf 1 Mol.-Gew. methyldithiocarbamidsäures Methylamin (aus 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol.-Gew. Methylamin) (DELÉPINE, *C. r.* 132, 1417; 134, 108; *Bl.* [3] 27, 58, 60; *A. ch.* [7] 29, 109, 124). — Flüssig. Kp: 192° (*D.*, *Bl.* [3] 15, 894; 27, 60). Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in organischen Solvenzien (*D.*, *Bl.* [3] 15, 894).  $D_4^0$ : 1,13827;  $D_4^{20}$ : 1,12831 (*D.*, *Bl.* [3] 27, 60). Molekulare Verbrennungswärme 966,5 Cal. (konst. Vol.), 969,2 Cal. (konst. Druck) (*D.*, *C. r.* 136, 452; *A. ch.* [7] 29, 141). Neutralisationswärme: *D.*, *Bl.* [3] 27, 53). — Durch Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht Dimethylamin neben  $CH_3 \cdot SH$  (*D.*, *Bl.* [3] 27, 52). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170° entstehen Ammoniumcarbonat, Ammoniumrhodanid und  $CH_3 \cdot SH$ ; Salzsäure spaltet bei 160° in  $CH_3 \cdot SH$ , Methylamin,  $H_2S$  und  $CO_2$  (*D.*, *Bl.* [3] 15, 896).

$C_2H_5NS_2 + HI$ . Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 142°; leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Äther (*D.*, *Bl.* [3] 15, 893; 27, 60). —  $C_2H_5NS_2 + H_2SO_4$ . Prismen. F: 144° (*D.*, *Bl.* [3] 27, 52, 60). — Pikrat a. Syst. No. 523. —  $C_2H_5NS_2 + HCl + HgCl_2$ . Prismen. F: 122° (*D.*, *Bl.* [3] 27, 61). —  $C_2H_5NS_2 + HCl + 3 HgCl_2$ . F: 163° bis 154°; sehr beständig (*D.*, *Bl.* [3] 15, 895; 27, 61). —  $C_2H_5NS_2 + HI + HgI_2$ . Goldgelbe Nadeln. F: 134–135°; ziemlich löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (*D.*, *Bl.* [3] 27, 61). —  $2 C_2H_5NS_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystallinischer Niederschlag; F: 180° (*D.*, *Bl.* [3] 15, 895; 27, 61).

Dithiokohlensäure-methyläthylester-methylimid  $C_2H_5NS_2 = CH_3 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5)_2$ . *B.*  $C_2H_5$ . *B.* Aus Methyldithiocarbamidsäureäthylester und Methyljodid in Gegenwart von Äther (DELÉPINE, *Bl.* [3] 27, 585; *A. ch.* [7] 29, 111, 126). — Kp: 205–207°.  $D_4^0$ : 1,0905;  $D_4^{20}$ : 1,0741. —  $C_2H_5NS_2 + HI$ . Krystalle. F: 75–77°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat a. Syst. No. 523. —  $C_2H_5NS_2 + HCl + 2 HgCl_2$ . F: 83°. —  $C_2H_5NS_2 + HI + HgI_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100°. —  $2 C_2H_5NS_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . F: 163° (Zers.).

Dithiokohlensäure-diäthylester-methylimid  $C_2H_5NS_2 = CH_3 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 1 Mol.-Gew. methyldithiocarbaminsäures

Methylamin (aus 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol.-Gew. Methylamin) (DELÉPINE, *C. r.* 134, 108; *Bl.* [3] 27, 58, 61; *A. ch.* [7] 29, 109, 127). — Kp: 215°;  $D_4^{20}$ : 1,0594;  $D_4^{25}$ : 1,0489 (*D.*, *Bl.* [3] 27, 61). Molekulare Verbrennungswärme: 1285,97 Cal. (konst. Vol.), 1289,35 Cal. (konst. Druck) (*D.*, *C. r.* 136, 452; *A. ch.* [7] 29, 141). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_6H_{13}NS_2 + HI + HgI_2$ . Gelbe Krystalle. F: 64° (*D.*, *Bl.* [3] 27, 62). —  $C_6H_{13}NS_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . F: 161° (*D.*, *Bl.* [3] 27, 62).

Disulfid des Dithiokohlenmethylestersäure-methylimids, N.S.N'.S'-Tetramethyl-isothiuramdisulfid  $C_6H_{13}N_2S_4 = [CH_3 \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot S -]_2$ . *B.* Aus N.N'-Dimethylthiuramdisulfid, alkoholischem Natriumäthylat und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* 35, 828). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 100° (v. B., *B.* 35, 828). — Wird beim Erhitzen im Druckrohr in Methylsenföl und Dimethyldisulfid gespalten, durch kalte verdünnte  $KMnO_4$  Lösungen zerstört; vereinigt sich nur schwer mit Methyljodid (v. B., *B.* 36, 2267).

Methylamindicarbonsäure-bis-methylamid, N.N'.N''-Trimethyl-biuret  $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Schütteln von 10 ccm Normalkalilauge mit 1 g Trimethylisocyanursäure (Syst. No. 3889) bei 40–45° (E. FISCHER, *B.* 31, 3273). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 126°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, noch schwerer in Äther und Ligroin. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe und Bildung eines krystallisierenden Destillats.

f) Methylaminderivate weiterer Oxy-carbonsäuren.

Isothioureidoessigsäure-N.N'-dimethyl-ureid  $C_6H_{13}O_2N_2S = HN : C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . — Verbindung mit Chlorwasserstoff  $C_6H_{13}O_2N_2S + HCl$ . *B.* Durch Auflösen von Thioharnstoff und N.N'-Dimethyl-N-chloracetyl-harnstoff in Alkohol bei 70–80° (KRAMPS, *B.* 13, 791). Krystalle. Wird von Wasser in salzsaures Pseudothiohydantoin und Dimethylharnstoff zerlegt.

N.N'-Dimethyl-lactamidin  $C_6H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot N : C(NH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsaurem Lactiminoisoamyläther und Methylamin (PINNER, *B.* 23, 2948). —  $C_6H_{13}ON_2 + HCl$ . Krystalle. F: 215°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

N.N'-Dimethyl- $\alpha$ -oxy-isobutyramidin  $C_6H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot N : C(NH \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . *B.* Bei mehrwöchigem Stehen von salzsaurem  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure-iminoäthyläther mit einer 33%igen Lösung von Methylamin in absolutem Alkohol (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 134). — Sehr zerfließliche Masse. Zieht Kohlensäure an. Nicht rein erhalten. —  $C_6H_{13}ON_2 + HCl$ . Sehr zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Linksdrehendes  $\alpha,\beta$ -Dimethoxy-propionsäure-methylamid, Methylamid der Dimethyläther-d-glycerinsäure  $C_6H_{13}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Butylester der Dimethyläther-d-glycerinsäure in Alkohol und Methylamin (FRANKLAND, GEBHARD, *Soc.* 87, 874). — Faserige zerfließliche Masse (aus Ligroin).  $[\alpha]_D^{20}$ : –58,72° (in Methylalkohol;  $p = 1,8918$ ).

Linksdrehendes Oxybernsteinsäure-bis-methylamid, Bis-methylamid der l-Äpfelsäure  $C_6H_{13}O_5N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Diäthylester der l-Äpfelsäure in absolutem Alkohol beim Einleiten von Methylamin unter Eiskühlung (FRANKLAND, DONE, *Soc.* 89, 1862). — Prismen oder Platten (aus Aceton). F: 99°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol, Äther, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : –56,01° (in Pyridin;  $p = 4,634$ );  $[\alpha]_D^{25}$ : –68,50° (in Methylalkohol;  $p = 6,250$ );  $[\alpha]_D^{25}$ : –75,54° (in Eisessig;  $p = 4,267$ ).

Mono-methylamid der d-Weinsäure  $C_6H_9O_5N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot H$ . *B.* Entsteht in Form seines Methylaminsalzes beim Erwärmen von Dimethyl-d-tartrat mit 33%iger Methylaminlösung (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* 83, 1360). — Methylaminsalz,  $C_6H_9O_5N + CH_3 \cdot NH_2$ . Krystalle (aus Benzol). F: 187–189°.

Rechtsdrehendes  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-bernsteinsäure-bis-methylamid, Bis-methylamid der d-Weinsäure  $C_6H_{13}O_5N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einleiten von Methylamin in eine Lösung von Methyl-d-tartrat in Methylalkohol unter Kühlung (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* 83, 1360). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189°; leicht löslich in Wasser, Pyridin, unlöslich in kaltem Alkohol (F., S.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +158° (in Pyridin;  $p = 2,988$ ), +144,7° (in Wasser;  $p = 0,994$ ) (F., S.), +151,0 (in Methylalkohol;  $p = 4,998$ ) (F., TWISS, *Soc.* 89, 1859).

$\beta$ -Oxy-tricarballysäure-tris-methylamid, Citronensäuretrismethylamid  $C_6H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Stehen einer Lösung von



Citronensäuretrimethylester in absolutem Alkohol mit einer konz. Lösung von Methylamin (HUCHT, B. 19, 2614). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°. Sehr leicht löslich in Wasser.

g) *Methylaminderivate von Oxo-carbonsäuren.*

**Bis-[dimethylamino]-essigsäure-methylester**  $C_7H_{16}O_3N_2 = [(CH_3)_2N]_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Dijodessigsäuremethylester und Dimethylamin in Benzol unter Kühlung (WILLSTÄTTER, B. 35, 1382). — Farbloses Öl von stechendem Geruch.  $Kp_{13,5}$ : 57–58°; ohne Zersetzung flüchtig. Leicht löslich in Wasser, mischbar mit organischen Mitteln. Leichter als Wasser. — Reduziert Silbernitrat und Kaliumpermanganat. Beständig gegen kohlensäure Alkalien in der Kälte, nicht beim Erwärmen. Unbeständig gegen Ätzalkalien, Mineralsäuren und Essigsäure. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht das Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters (?). Mit sehr konz. Platinchlorwasserstoffsäure entsteht in alkoholischer Lösung das Chloroplatinat des Dimethylamins.

**Oxy-dimethylamino-essigsäure-dimethylamid**  $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man läßt 1 Mol.-Gew. Dibromessigsäuremethylester und 5 Mol.-Gew. Dimethylamin in abgekühlter benzolischer Lösung mehrere Stunden stehen, filtriert von dem abgetrennten bromwasserstoffsäuren Dimethylamin ab, und nimmt das nach dem Abdunsten des Benzols erhaltene Gemenge mit Wasser auf (WILLSTÄTTER, B. 35, 1384). — Farbloses Öl.  $Kp_{12}$ : 80°. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Reagiert stark alkalisch und ist mit Wasser mischbar. — Reduziert Silberlösung. Unbeständig gegen Alkalien und Säuren.

**$\beta$ -Oxy- $\beta$ -[methylamino]-buttersäure-äthylester**  $C_7H_{15}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Methylamin in unter 0° abgekühlten Acetessigester (KUCKERT, B. 18, 618). — F: 42–43°. — Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen in  $\beta$ -[Methylamino]-crotonsäure-äthylester und Wasser.

**$\beta$ -[Methylimino]-buttersäure-äthylester** bzw.  **$\beta$ -[Methylamino]-crotonsäure-äthylester**  $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Darst. Durch Erwärmen von Acetessigester mit wäbr. Methylaminlösung (KNOEVENAGEL, REINCKE, B. 32, 420 Anm.). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch.  $Kp_{12}$ : 105–106° (KN., R.);  $Kp_{60}$ : 133°;  $Kp$ : 215° (KUCKERT). — Liefert mit Paraldehyd und Schwefelsäure N-Methyl-dihydrokollidin-dicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 3276) (KU.; vgl. HANTZSCH, B. 18, 2580). Reagiert mit Acetylchlorid in Pyridin und kaltem Äther unter Bildung von  $\beta$ -[Methylamino]- $\alpha$ -acetyl-crotonsäure-äthylester (BENARY, B. 42, 3922); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylchlorid (BE.). Reagiert mit  $\alpha$ -Äthyliden-acetessigester unter Bildung der Verbindung  $CH_3 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 82) (KN., R.). Mit Benzalacetessigester entsteht Benzalbisacetessigester (Syst. No. 1456) (KN., B. 36, 2186). Aus  $\beta$ -Methylamino-crotonsäureester und Phenylsenföl entsteht die Verbindung  $CH_3 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 1654) (BEHREND, HENNIGKE, A. 344, 27).  $\beta$ -Methylamino-crotonsäureester vereinigt sich mit Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung zu  $\beta$ -Methylamino- $\alpha$ -benzoldiazo-crotonsäureester (PRAGER, B. 34, 3604).

**1.1.2.4.5-Pentachlor-hexadien-(1.4)-on-(3)-säure-(6)-methylamid**  $C_7H_2O_2NCl_5 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CO \cdot CCl : CCl_2$ . Darst. Man versetzt die Lösung von 1 g Hexachlorcyclohexen-(1)-dion-(3.6) in 10 g Alkohol unter Eiskühlung mit 33%iger wäbr. Methylaminlösung in geringem Überschuß, fügt das gleiche Volum Wasser und dann konz. Salzsäure hinzu, filtriert rasch und läßt zur Krystallisation stehen (ZINCKE, FUCHS, A. 267, 44). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 126°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien; desgl. in Natronlauge. — Beim Erwärmen mit Ätzbaryt entstehen Dichlormaleinsäure, Methylamin und Trichloräthylen.

**$\beta$ -[Methylimino]- $\alpha$ -acetyl-buttersäure-äthylester** bzw.  **$\beta$ -[Methylamino]- $\alpha$ -acetyl-crotonsäure-äthylester**  $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3) : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -[Methylamino]-crotonsäure-äthylester und Acetylchlorid in kaltem Äther bei Gegenwart von Pyridin (BENARY, B. 42, 3922). — Harte vierseitige Prismen (aus siedendem Petroläther). F: 54–55°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausgenommen Petroläther. — Beim Erhitzen mit salzsauerm Hydroxylamin in Alkohol entsteht 3.5-Dimethyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester

$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure wird 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester gebildet.

**Bis-[dimethylamino]-malonsäure-dimethylester**  $C_8H_{16}O_4N_2 = [(CH_3)_2N]_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Dimethylamin in 25%iger Benzollösung und Dibrommalonsäuredimethyl-

ester unter Eiskühlung (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 1385). — Rhombenförmige Tafeln (aus Äther). F: 83–85°. Ohne Zersetzung destillierbar. Mit Wasserdämpfen mit stechendem Geruch flüchtig, ebenso mit Benzol- und Ätherdämpfen. Sehr leicht löslich in siedendem Äther, weniger in kaltem Äther; schwer löslich in kaltem Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — Wird von Alkalien und Säuren zersetzt. Liefert beim Kochen mit Wasser das Dimethylaminsalz der Mesoxalsäure und die Verbindung  $C_7H_{16}O_5N_2$  (s. u.).

Verbindung  $C_7H_{16}O_5N_2$  (vielleicht Bis-[dimethylamino]-malonsäure + 1 Mol.  $H_2O$ ). B. Beim Kochen des Bis-[dimethylamino]-malonsäuredimethylesters mit Wasser, neben dem Dimethylaminsalz der Mesoxalsäure (WIL., *B.* **35**, 1386). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (Zers.). Reagiert neutral. — Beim Erwärmen mit  $AgNO_3$  entsteht ein Silberspiegel.

**Mesoxalsäure-mono-methylamid**  $C_4H_5O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$  oder **Methylimino-malonsäure**  $C_4H_5O_4N = CH_3 \cdot N : C(CO_2H)_2$ . B. Durch Erwärmen von Allocaffursäure (s. bei 1.3.7-Trimethyl-harnsäure, Syst. No. 4156) mit Barytwasser auf 40° (TORREY, *B.* **31**, 2161). — Sirup.

**Oximinomalonsäure-bis-methylamid**, **Mesoxalsäure-oxim-bis-methylamid**  $C_6H_{12}O_6N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Dimethylviolursäure  $OC \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C : N \cdot OH$  durch Zersetzung mit siedender Barytlösung (WHITELEY, *Soc.* **83**, 20). Aus Malonsäurebismethylamid und Nitrosylchlorid bei 0° in Chloroform (WH., *Soc.* **83**, 33). — Monokline (ARMSTRONG, *Soc.* **83**, 21) Prismen (aus Wasser). F: 157°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Wasser; löslich in Alkalien mit gelber Farbe (WH., *Soc.* **83**, 21, 22). —  $KC_4H_5O_4N_2$ . Gelbe krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (WH., *Soc.* **83**, 22). —  $Fe(C_4H_5O_4N_2)_2$ . Purpurrote Krystalle, unlöslich in Wasser (WH., *Soc.* **83**, 22; vgl. WH., *Soc.* **77**, 1045).

**Mesoxalsäure-mono-[methylureid]**, **N-Methyl-alloxansäure**  $C_4H_5O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Aus Methylalloxan (Syst. No. 3627) und Ammoniak (HILL, *B.* **9**, 1092). —  $CaC_4H_4O_5N_2$  (bei 100°). Gelatinös. Beim Kochen mit Wasser entsteht Methylamin.

$\beta$ -[Methylimino]-äthan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester bzw.  $\beta$ -[Methylamino]-äthyl- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester  $C_9H_{16}O_4N = CH_3 \cdot N : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  bzw.  $CH_3 \cdot NH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Neben Malonsäurebismethylamid, beim Stehen von  $\alpha,\gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester mit überschüss. wäßr. Methylaminlösung (RUHEMANN, SEDGWICK, *B.* **28**, 823). — Krystalle. F: 34°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

$\beta$ -[Methylimino]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester bzw.  $\beta$ -[Methylamino]- $\alpha$ -cyan-crotonsäure-methylester  $C_7H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Methylamin auf  $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -cyan-crotonsäure-methylester (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 341). — F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

[ $\alpha$ -Imino-äthyl]-malonsäure-äthylester-methylamid bzw. [ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-malonsäure-äthylester-methylamid  $C_8H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Aus [ $\alpha$ -Imino-äthyl]-thiomalonsäure-äthylester-methylamid (s. u.) beim Verreiben mit Silbercarbonat (BEHREND, HESSE, *A.* **329**, 347). — Farblose Krystalle. F: 124–125°.

[ $\alpha$ -Imino-äthyl]-monothiomalonsäure-äthylester-methylamid bzw. [ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-monothiomalonsäure-äthylester-methylamid  $C_8H_{14}O_3N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Aus Methylsenföhl und  $\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester beim Erhitzen auf dem Wasserbade (BEHREND, HESSE, *A.* **329**, 343, 347). — Lichtgelbe Nadeln oder Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 145–146°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, sehr wenig in Äther.

**Bis-Methylaminderivat der Hydrochelidonsäure**  $C_6H_{14}O_4N_2 = CO \cdot N(CH_3) \cdot C \begin{smallmatrix} N(CH_3) \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} \cdot N \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot N : C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} \cdot N \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. auch MABCKWALD, *B.* **31**, 1403. — B. Man verdunstet Hydrochelidonsäureanhydrid (Bd. III, S. 805) mit alkoh. Methylamin im Vakuum über konz. Schwefelsäure und erhitzt den Rückstand auf 160° (VOLHARD, *A.* **267**, 64). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 140–141° (V.). Sehr leicht löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Essigester, schwerer in Alkohol.

$\alpha$ -[Methylimino-methyl]-glutaconsäure-dimethylester bzw.  $\alpha$ -[Methylamino-methylen]-glutaconsäure-dimethylester  $C_8H_{14}O_4N = CH_3 \cdot N : CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot NH \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus einer konz. alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Oxymethylen-glutaconsäure-dimethylester (Bd. III, S. 825) oder von  $\alpha$ -[Methoxymethylen]-glutaconsäure-dimethylester (Bd. III, S. 472) mit konz. Methylaminlösung (v. PRECHMANN, *A.* **273**, 177). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 143–144°.

**$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -methylimino- $\beta$ -thyl]- $\alpha'$ -acetyl-glutarsäure-diäthylester** bzw.  **$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -methylamino- $\beta$ -thyliden]- $\alpha'$ -acetyl-glutarsäure-diäthylester** („ $\beta$ -Methylaminocrotonsäureäthylester- $\beta$ -thylidenacetessigester“)  $C_{15}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Mischen von  $\beta$ -[Methylamino]-crotonsäureester mit  $\alpha$ - $\beta$ -thyliden-acetessigester unter Kühlung (KNOXVENAGEL, REINECKE, *B.* 32, 420). — Prismatische Krystalle, die an der Luft trübe und gelb werden. *F.*: 103–104° (*K.*, *R.*). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, heißem Ligroin und verdünnter Salzsäure, unlöslich in Wasser (*K.*, *R.*). — Geht durch Kochen mit 70%iger Kalilauge in die Verbindung  $CH_3 \cdot C : CH - C(OH) - CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$  (Syst. No. 616) über (*K.*, *R.*). Liefert beim Kochen mit 15%iger Schwefelsäure 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Syst. No. 616) (*K.*, *B.* 36, 2185).

**$\beta$ -Methylimino- $\alpha$ -cyan-adipinsäure- $\alpha$ -monoäthylester**  $C_{10}H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man kocht den Ester  $CH_3 \cdot CH_2 - C : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3368) mit Sodalösung (BEST, THORPE, *Soc.* 95, 1536). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 155°. — Geht bei schnellem Destillieren wieder in den heterocyclischen Ester über. Beim Kochen mit wäbr. Kalilauge entstehen Methylamin und  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -cyan-adipinsäure-monoäthylester. —  $AgC_{10}H_{13}O_4N_2$ . Krystallinischer Niederschlag.

#### *h) Methylaminderivate von anorganischen Säuren.*

**Unterchlorigsäure-methylamid, N-Chlor-methylamin, Methylchloramin**  $CH_3NCl = CH_3 \cdot NHCl$ . *B.* Beim Destillieren von salzsaurem Methylamin mit einer konz. Lösung von Natriumhypochlorit (BERG, *A. ch.* [7] 3, 318). — Sehr heftig riechendes, flüchtiges Öl. Löslich in 8 Tln. Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. — Zersetzt sich rasch.

**Unterchlorigsäure-dimethylamid, N-Chlor-dimethylamin, Dimethylchloramin**  $C_2H_5NCl = (CH_3)_2NCl$ . *B.* Beim Destillieren von salzsaurem Dimethylamin mit einer konz. Lösung von Natriumhypochlorit (BERG, *A. ch.* [7] 3, 319). Zur Bildung und Konstitution vgl. auch CAIN, *B.* 38, 2715. — Stechend riechendes Öl. *Kp.*<sub>765</sub>: 46°; *D.*<sub>20</sub>: 0,989; löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Wasser (*B.*). — Zersetzt sich rasch unter Bildung von Dimethylammoniumchlorid (*B.*, *A. ch.* [7] 3, 319, 336). Mit Kaliumcyanid entsteht Dimethyl-cyanamid (*B.*, *A. ch.* [7] 3, 352).

**N,N'-Dichlor-N,N'-dimethyl-oxamid**  $C_4H_8O_2N_2Cl_2 = CH_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot CO \cdot NCl \cdot CH_3$ . *B.* Aus N,N'-Dimethyl-oxamid beim Schütteln mit einer Lösung von unterchloriger Säure und Chloroform (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* 89, 160). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 37°. Leicht löslich in Petroläther und Chloroform.

**N,N'-Dichlor-N,N'-dimethyl-harnstoff**  $C_3H_8ON_2Cl_2 = CH_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot NCl \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in die gesättigte wäbr. Lösung von N,N'-Dimethyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* 95, 131). — Farbloses, scharf riechendes Öl. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird durch warmes Wasser zersetzt unter Bildung von Chlorstickstoff und Methylchloramin.

**N,N',N'-Trichlor-N-methyl-harnstoff**  $C_2H_7ON_2Cl_3 = CH_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot NCl_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäbr. Lösung von Methylharnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* 95, 131). — Gelbes, durchdringend riechendes Öl. Leicht flüchtig. — Zersetzt sich bei 70–80° mit schwacher Explosion. Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Zersetzung unter Bildung von Chlorstickstoff, Methylchloramin, Stickstoff und  $CO_2$ .

**N,N-Dichlor-methylamin, Methylchloramin**  $CH_3NCl_2 = CH_3 \cdot NCl_2$ . *Darst.* Man destilliert ein Gemenge aus 30 g salzsaurem Methylamin mit 300 g Chlorkalk und destilliert dann das Produkt nochmals mit 75 g Chlorkalk (BAMBERGER, RENAULD, *B.* 26, 1683; vgl. KÖHLER, *B.* 12, 771). — Goldgelbe Flüssigkeit. *Kp.*: 58–60° (*B.*, *R.*), 59–60° (*K.*). Reizt stark zu Tränen (*K.*). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter reichlicher Bildung von Cyanwasserstoff (*B.*, *R.*). Einw. von warmem Wasser: *K.*; *B.*, *R.* Mit salzsaurem Hydroxylamin + Natriummethylat in Methylalkohol entsteht Diazomethan (*B.*, *R.*).

**Unterbromigsäure-dimethylamid, N-Brom-dimethylamin, Dimethylbromamin**  $C_2H_5NBr = (CH_3)_2NBr$ . *B.* Neben dem Dimethylaminsalz des Nitromalonsäuredimethylesters aus Bromnitromalonsäuredimethylester (Bd. II, S. 600) und Dimethylamin in ätherischer Lösung (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* 37, 1783). Aus Natriumhypobromit und Dimethylammoniumbromid in konz. wäbr. Lösung (W., H., *B.* 37, 1783). — Gelbes Öl. *Kp.*: 64–66° Zersetzt sich schnell. Greift die Schleimhäute an.

**N-Brom-dimethylamin-dibromid**  $C_2H_5O_2NBr_2 = (CH_3)_2NBr_2 + 2H_2O$ . *B.* Aus Dimethylamin und Brom in Wasser (RASCHIG, *B.* 18, 2249). — Gelber flockiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in Salzsäure. — Sehr unbeständig. Zersetzt sich bei 60° unter Abgabe von Brom. Entwickelt mit Ammoniak Stickstoff. Zerfällt beim Abdampfen mit Salzsäure nach der Gleichung:  $(CH_3)_2NBr_2 + 2HCl = (CH_3)_2NH \cdot HCl + 3Br + Cl$ .

**N,N'-Dibrom-N,N'-dimethyl-oxamid**  $C_2H_5O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot NBr \cdot CO \cdot CO \cdot NBr \cdot CH_3$ . *B.* Man schüttelt N,N'-Dimethyl-oxamid mit einer Lösung von unterbromiger Säure (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* 89, 161). — Hellgelbe Prismen oder Platten (aus Chloroform). *F.*: 95°.

**N,N-Dibrom-methylamin, Methylidibromamin**  $CH_2NBr_2 = CH_2 \cdot NBr_2$ . *Darst.* Durch Einw. von Brom und Alkali auf salzsaures Methylamin (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 767). — Äußerst stechend riechende Flüssigkeit. — Wird von Salzsäure allmählich in Methylamin zurückverwandelt.

**Unterjodigsäure-dimethylamid, N-Jod-dimethylamin, Dimethyljodamin**  $C_2H_5NI = (CH_3)_2NI$ . *B.* Man versetzt Dimethylammoniumchlorid mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge und dann mit 2 At.-Gew. Jod in Kaliumjodidlösung (RASCHIG, *A.* 230, 223). — Schwefelgelber unbeständiger Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Kaliumcyanidlösung. — Liefert mit Ammoniak Jodstickstoff  $N_2H_4I_2$ . Kalilauge bewirkt Zerlegung in Dimethylamin, Kaliumjodid und Kaliumjodat.

**N,N-Dijod-methylamin, Methylidijodamin**  $CH_2NI_2 = CH_2 \cdot NI_2$ . *B.* Bei der Einw. von Jod auf Methylaminlösung (WURTZ, *A. ch.* [3] 30, 455; *A.* 76, 319). — *Darst.* Man versetzt salzsaures Methylamin mit 3 Mol.-Gew. Natronlauge und dann mit einer Lösung von 4 At.-Gew. Jod in Kaliumjodidlösung (RASCHIG, *A.* 230, 222). — Granatrot. Leicht löslich in Kaliumcyanidlösung (R.). — Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion (W.). Zersetzt sich bald, auch unter Wasser (R.). Mit Ammoniak entsteht Jodstickstoff  $NH_4I_2$  (R.). Bei mehrtägiger Einw. von Kalilauge entstehen Methylamin, Kaliumjodid und Kaliumjodat (R.).

**Äthansulfonsäure-methylamid**  $C_2H_5O_2NS = CH_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Methylamin und Äthansulfonsäurechlorid in absolutem Äther (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 5, 277). — Flüssig.  $Kp_{755,5}$ : 276°.  $D^{15}$ : 1,216. Mit Wasser mischbar. — Liefert mit konz. Salpetersäure Äthansulfonsäure-nitromethylamid.

**Schwefligsäure-mono-dimethylamid, Dimethylamin-N-sulfinsäure, N,N-Dimethyl-thionamidsäure**  $C_2H_5O_2NS = (CH_3)_2N \cdot SO_2H$  [oder  $(CH_3)_2NH \cdot SO \cdot O$  (?)]. *B.* Aus Dimethylamin und  $SO_2$  (SCHUMANN, *Z. a. Ch.* 23, 61). — Gelbe kristallinische Masse.

**Äthansulfonsäure-dimethylamid**  $C_4H_{11}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Dimethylamin und Äthansulfonsäurechlorid in absolutem Äther (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 5, 277). — Flüssig.  $Kp_{760,5}$ : 240°.  $D^{15}$ : 1,146. — Liefert mit konz. Salpetersäure (D: 1,5) Dimethylnitramin.

**Thionylmethylamin**  $CH_3ONS = CH_3 \cdot N : SO$ . *B.* Beim Eintragen von 10 g Methylamin in ein Gemisch von 45 g Thionylanilin  $C_6H_5 \cdot N : SO$  (Syst. No. 1665) mit dem 4fachen Volum Toluol unter starker Kühlung (MICHAELIS, SCHUMACHER, *A.* 274, 187). — An der Luft rauchendes Öl.  $Kp$ : 58–59°. Wird durch Wasser in Methylamin und  $SO_2$  gespalten.

**Schwefelsäure-bis-methylamid, N,N'-Dimethyl-sulfamid**  $C_2H_5O_2N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Sulfurylchlorid in absolutem Äther in eine gekühlte Lösung von Methylamin in absolutem Äther (FRANCHIMONT, *R.* 3, 418). — Prismen (aus Äther). *F.*: 78°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Verbindet sich mit Salzsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Schmeckt süß.

**Schwefelsäure-mono-dimethylamid, Dimethylamin-N-sulfonsäure, N,N-Dimethyl-sulfamidsäure**  $C_2H_5O_2NS = (CH_3)_2N \cdot SO_2H$ . *B.* Durch Kochen von Dimethyl-sulfamidsäurechlorid (S. 84) mit Wasser (BEHREND, *A.* 222, 129). — Sechseckige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 165°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol, kaum in Äther. Starke Säure. — Wird beim Kochen mit Wasser, Kalilauge oder verdünnter Salpetersäure sehr langsam zu Schwefelsäure und Dimethylamin zersetzt. — Ammoniumsals. Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol. — Kupfersalz. Zerfließlich. Löslich in Alkohol. —  $AgC_2H_5O_2NS + H_2O$ . Wird bei 100° wasserfrei. Äußerst leicht löslich in Wasser. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Äther gefällt. —  $Ba(C_2H_5O_2NS)_2 + H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. —  $Pb(C_2H_5O_2NS)_2 + H_2O$ . Blättchen (aus siedendem Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Dimethylamin-N-sulfonsäure-äthylester, N.N-Dimethyl-sulfamidsäure-äthylester**  $C_4 H_{11} O_2 NS = (CH_3)_2 N \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2 H_5$ . B. Aus N.N-Dimethyl-sulfamidsäurechlorid (s. u.) in Alkohol und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (BEHREND, A. 222, 132). — Gelbes Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen.

**Dimethylamin-N-sulfonsäure-chlorid, N.N-Dimethyl-sulfamidsäure-chlorid**  $C_2 H_6 O_2 NClS = (CH_3)_2 N \cdot SO_2 Cl$ . B. Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Dimethylamin mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Sulfurylchlorid (BEHREND, A. 222, 121). — Öl, dessen Dämpfe die Schleimhäute äußerst heftig angreifen. Siedet nicht unzersetzt bei  $182-184^\circ$ ;  $Kp_{140}$ :  $130^\circ$ ;  $Kp_{90}$ :  $118^\circ$ ;  $Kp_{75}$ :  $114^\circ$ . Schwerer als Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. — Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Zinn oder Zink + HCl entstehen Dimethylamin, Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure. Zinkstaub wirkt heftig ein und liefert Tetramethylsulfamid. Beim Kochen mit Wasser entstehen Dimethylsulfamidsäure, Dimethylamin, HCl und  $H_2 SO_4$ . Liefert beim Behandeln mit einer Chloroformlösung von Dimethylamin Tetramethylsulfamid.

**Dimethylamin-N-sulfonsäure-amid, N.N-Dimethyl-sulfamid**  $C_2 H_6 O_2 N_2 S = (CH_3)_2 N \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Man leitet Ammoniak in Dimethylsulfamidsäurechlorid und entzieht dem Reaktionsprodukte das gebildete Amid durch Äther (B., A. 222, 126). — Sechseckige Säulen (aus Äther). Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei  $96-96,5^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Wird durch kochende Kalilauge nur schwierig angegriffen.

**Schwefelsäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-sulfamid**  $C_4 H_{12} O_2 N_2 S = (CH_3)_2 N \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Vermischen der Lösungen von Dimethylamin und Sulfurylchlorid in Chloroform in der Kälte (B., A. 222, 119). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $73^\circ$ . Sublimiert äußerst leicht und unzersetzt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig in Wasser. Sehr wenig löslich in Kalilauge und Salzsäure. — Höchst konz. Salpetersäure wirkt unter Bildung von Dimethylnitramin heftig ein (FRANCHIMONT, R. 3, 420). Zerfällt beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf  $120^\circ$  unter Bildung von Dimethylsulfamidsäurechlorid und Dimethylammoniumchlorid (B.).

**N.N'.N''-Trimethyl-trisulfimid, Trisulfimid-tris-N-methyläther**  $C_3 H_6 O_6 N_3 S_3 = O_2 S < \begin{smallmatrix} N(CH_3) - SO_2 \\ N(CH_3) - SO_2 \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Methyljodid und Sulfimidsilber ( $SO_2 Na$ )<sub>3</sub> in Äther (HANTZSCH, HOLL, B. 34, 3444). — Prismen. F:  $121^\circ$ . Bei stärkerem Erhitzen flüchtig. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Wird durch Alkalien oder Säuren nur schwierig gespalten.

**Salpetrigsäure-dimethylamid, N-Nitroso-dimethylamin, Dimethylnitrosamin**  $C_2 H_5 ON_2 = (CH_3)_2 N \cdot NO$ . B. u. Darst. Entsteht beim Erhitzen von (schwach sauer reagierendem) Dimethylammoniumnitrat auf  $170^\circ$  (VAN ROMBURGH, R. 5, 248). Eine mit  $H_2 SO_4$  angesäuerte Lösung von 200 g salzsaurem Dimethylamin in 100 g Wasser wird allmählich mit einer heißen Lösung von 180 g Natriumnitrit in 200 g Wasser versetzt und fast zur Trockne destilliert; man säuert das Destillat mit  $H_2 SO_4$  an, destilliert wiederum und scheidet durch Zusatz von Kaliumcarbonat zum Destillat das Nitrosodimethylamin ab (RENOUF, B. 13, 2170). — Gelbliches Öl.  $Kp_{774}$ :  $153^\circ$  (korr.) (VAN RO.);  $Kp_{234}$ :  $148,5^\circ$  (RE.).  $D_{20}^{25}$ : 1,0049 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214);  $D_{20}^{25}$ : 1,0018;  $D_{20}^{25}$ : 1,0242 (WALDEN, Ph. Ch. 55, 229). Lösungsvermögen für verschiedene Salze: W., Ph. Ch. 55, 683. Ionisierungsvermögen: W., Ph. Ch. 54, 207.  $n_D^{20}$ : 1,43368;  $n_D^{25}$ : 1,43743;  $n_D^{30}$ : 1,45506 (BR.). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, Soc. 93, 1759. Innere Reibung bei 0 und  $25^\circ$ : W., Ph. Ch. 55, 229. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 394,3 Calorien (SWIETOSLAWSKI, ZK. 41, 933; C. 1909 II, 2145; Ph. Ch. 72, 62). Dielektrizitätskonstante: W., Ph. Ch. 46, 180. Spezifisches elektrisches Leitvermögen: W., Ph. Ch. 46, 159. Reagiert alkalisch (RENOUF). — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren (W., Ph. Ch. 46, 159). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Dimethylhydrazin (E. FISCHER, B. 8, 1588; RENOUF, B. 13, 2171). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in salpetrige Säure und Dimethylamin (RE.). —  $C_2 H_5 ON_2 + HCl$ . B. Beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung (RE.). Nadeln. Wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt.

**N-Nitroso-N-methyl-carbamidsäure-methylester, N-Nitroso-N-methyl-urethylan**  $C_3 H_6 O_3 N_2 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. BRÜHL, SCHOLL, Ph. Ch. 25, 604. — B. Aus Methylcarbamidsäuremethylester durch Einleiten von nitrosen Gasen in die wäßr. Lösung oder durch Behandeln mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (KLOBBE, R. 9, 139). — Lachsrotes Öl.  $Kp_{15}$ :  $59-60^\circ$  (O. SCHMIDT, Ph. Ch. 58, 520).  $D_{15}^{15}$ : 1,218 (KLOBBE);  $D_{20}^{20}$ : 1,2105;  $n_D^{20}$ : 1,43875;  $n_D^{25}$ : 1,44236;  $n_D^{30}$ : 1,46296 (SCH., Ph. Ch. 58, 525, 526). — Läßt sich durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und Behandlung

des Reaktionsproduktes mit Bromwasser in Dimethyl-tetrazendicarbonsäuredimethylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 400) überführen (KLOBBIE, *R.* 9, 150). Wird durch wäbr. Ammoniak unter Bildung von Carbamidsäuremethylester, Methylalkohol und Stickstoff zersetzt (KL.).

**N-Nitroso-N-methyl-carbamidsäure-äthylester, N-Nitroso-N-methyl-urethan**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Zur Konstitution vgl. BRÜHL, SCHOLL, *Ph. Ch.* 25, 604. — *Darst.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus  $\text{As}_2\text{O}_3$  und Salpetersäure) in ein gekühltes Gemisch von 1 Vol. N-Methyl-urethan und 1 Vol. Äther (v. PECHMANN, *B.* 28, 856). — Gelbrote Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$  (KLOBBIE, *R.* 9, 143).  $\text{Kp}_{27}$ :  $70^\circ$  (KLOBBIE, *R.* 9, 139);  $\text{Kp}_{13}$ :  $65-65,5^\circ$  (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 520).  $\text{D}^{15}$ : 1,133 (KL.);  $\text{D}^{18}$ : 1,1402 (BRÜHL, *B.* 36, 4294);  $\text{D}_4^{20}$ : 1,1224 (SCHM., *Ph. Ch.* 58, 525). In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol; schwer löslich in kaltem, etwas leichter in warmem Wasser (KL.).  $n_D^{20}$ : 1,43284;  $n_D^{25}$ : 1,43632;  $n_D^{30}$ : 1,45584 (SCHM., *Ph. Ch.* 58, 525, 526);  $n_D^{20}$ : 1,43566;  $n_D^{25}$ : 1,43905;  $n_D^{30}$ : 1,44807 (BR.). — Nitrosomethylurethan zeigt ein den Diazoverbindungen, speziell dem Diazomethan ähnliches Verhalten und kann zur Einführung von  $\text{CH}_3$ -Gruppen dienen (BAMBERGER, *B.* 30, 372, 816 Anm.). Durch Zinkstaub und Essigsäure erfolgt wahrscheinlich die Bildung des Hydrazinderivates  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$ , das von Oxydationsmitteln leicht in Dimethyl-tetrazen-dicarbonsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 400) übergeführt wird (KLOBBIE, *R.* 9, 148). Nitrosomethylurethan wird von trockenem Ammoniakgas nicht angegriffen (KL., *R.* 9, 143). Bei der Einw. von wäbr. Ammoniak entstehen Urethan, Methylalkohol und Stickstoff:  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{N}_2$  (KL.). Durch Einw. von alkoholischem Alkali entsteht Diazomethan neben anderen Verbindungen (v. PECHMANN, *B.* 27, 1888; 28, 856; vgl. 31, 2640); mit ganz konz. wäbr. Kalilauge bei  $0^\circ$  entsteht methyl-azosaures Kalium  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OK}$  (HANTZSCH, LEHMANN; *B.* 35, 901). Mit Urethan entstehen N-Methyl-urethan, Stickstoff und  $\text{CO}_2$  (KL.). Reagiert mit Dimethylamin unter Bildung von N,N-Dimethyl-urethan (KL.). Nitrosomethylurethan reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von Phenylcarbazinsäureäthylester (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* 42, 4876). — Nitrosomethylurethan wirkt heftig auf die Haut, die Lungen und Augen (KLOBBIE, *R.* 9, 143; *B.* 28, 856). Die Giftigkeit beruht vielleicht auf einer im Organismus stattfindenden Verwandlung in Diazomethan (v. P., *B.* 28, 856).

**N-Nitroso-N-methyl-harnstoff**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Beim Versetzen einer kalten wäbr. Lösung von salpetersaurem Methylharnstoff mit Natriumnitrit (BRÜNING, *A.* 253, 6). — Gelbliche Tafeln (aus Äther). Schmilzt (nach dem Trocknen bei  $100^\circ$ ) bei  $123-124^\circ$  unter Zersetzung; leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Äther (BR.). — Wird durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure in Methylhydrazin übergeführt (BR.). Wird bei längerem Kochen mit Wasser zerstört (BR.). Verwendung zur Methylierung von Phenolen: BAYER & Co., D. R. P. 189843; *C.* 1907 II, 2005.

**N-Nitroso-N,N'-dimethyl-harnstoff**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf N,N'-Dimethyl-harnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 189843; *C.* 1907 II, 2005). — Rötliche Nadeln. Schmilzt bei  $96^\circ$  unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Aceton. Verwendung zur Methylierung von Phenolen: B. & Co.

***m*-Nitroso-*o,o'*-dimethyl-carbonyldiharnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Man fügt eine konz. wäbr.  $\text{NaNO}_2$ -Lösung zu einer  $10-15^\circ$  warmen wäbr. Lösung von *o,o'*-Dimethyl-carbonyldiharnstoff (E. FISCHER, FRANK, *B.* 30, 2615). — Gelbliche Flocken. Schmilzt gegen  $120^\circ$  unter lebhafter Zersetzung. Verändert sich jedoch schon bei längerem Erhitzen auf  $100^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser N-Methyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889) und Methylbiuret  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

**Salpetersäure-methylamid, N-Nitro-methylamin**  $\text{CH}_4\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ , s. Methylnitramin, Syst. No. 395.

**Salpetersäure-dimethylamid, N-Nitro-dimethylamin, Dimethylnitroamin, Dimethylnitramin**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NO}$ . *B.* Beim Erhitzen von Methylnitramin (Syst. No. 395) mit Methyljodid und alkoholischer Kalilauge (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 355). Entsteht neben Dimethylisonitramin (Syst. No. 395) aus dem Silbersalze des Methylnitramins und Methyljodid in Äther auf dem Wasserbade (FRANCHIMONT, UMBROVE, *R.* 15, 219). Bei der Einw. von Diazomethan auf Methylnitramin (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* 30, 647). Durch Einw. von Diazomethan auf Nitramid in Äther, neben anderen Produkten (HEINKE, *B.* 31, 1395, 1397). Beim Auflösen des Nitrates von N,N-Dimethylharnstoff  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  in höchst konz. Salpetersäure (FR., *R.* 2, 123; 3, 224). Aus N,N-Dimethyl-acetamid und Salpetersäure (D: 1,52) (FR., *R.* 2, 343) oder besser durch Auflösen

von Benzolsulfonsäuredimethylamid  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$  in Salpetersäure (D: 1,48) (VAN ROMBURGH, R. 3, 9). Man läßt 10 g Dimethylammoniumnitrat mit 20 g Essigsäureanhydrid unter Umschütteln stehen (BAMBERGER, B. 28, 402; B., KIRPAL, B. 28, 537). — Nadeln (aus Äther). F: 57° (FRANCHIMONT, R. 2, 123, 343; VAN ROMBURGH, R. 3, 9), 58° (FR., R. 3, 224).  $Kp_{760}$ : 187° (VAN R.). Schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig (FR., R. 2, 123). Mit Wasserdampf destillierbar (FR., R. 2, 123).  $D_4^{20}$ : 1,1090 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 388). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (FR., R. 2, 123; 3, 225).  $n_D^{20}$ : 1,44246;  $n_D^{25}$ : 1,44622;  $n_D^{30}$ : 1,46519 (BRÜHL). — Liefert bei der Reduktion mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub Dimethylhydrazin und etwas Dimethylamin (FR., R. 3, 427). Gibt, in essigsaurer Lösung mit Zink bei Gegenwart von aromatischen Aminen behandelt, Farbstoffe (FR., R. 16, 227). Zerfällt beim Kochen mit 5% iger Kalilauge unter Bildung von Kaliumnitrit, Ameisensäure, Methylamin, wenig Dimethylamin (VAN ERP, R. 14, 51) und Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN ERP, R. 14, 247). Beim Erhitzen von 1 g Dimethylnitramin mit 4 g KOH und 5 Tropfen Wasser auf 190° entstehen: Formaldehyd, Methylamin und Kaliumnitrit (v. E., B. 29, 475).

Dimethylisonitramin  $C_2H_5O_2N_3 = CH_3 \cdot N_2O \cdot O \cdot CH_3$ , s. Syst. No. 395.

**N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-oxamid**  $C_4H_8O_4N_4 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . Darst. Man löst 30 g Dimethyloxamid allmählich in 150 g höchst konz. Salpetersäure ( $D_{20}^{25}$ : 1,523), ohne abzukühlen, läßt 1 Stunde lang stehen und gießt dann in 1800 g kaltes Wasser (FRANCHIMONT, R. 13, 311; vgl. R. 2, 96; 4, 197). Man trägt 100 g destillierte Schwefelsäure unter Kühlung in eine Lösung von 20 g N.N'-Dimethyl-oxamid in 50 cm roher Salpetersäure ein und gießt auf Eis (THIELE, C. MEYER, B. 29, 961 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (FR., R. 2, 96). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Chloroform (FR., R. 4, 198), sehr wenig in Wasser (FR., R. 2, 97). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Wasser,  $CO_2$ , NO, Dicyan (?) und CO (?) (FR., R. 2, 97; 4, 199). Durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung wird Dimethyloxamid regeneriert (FR., R. 4, 199). Wird durch Aufkochen mit konz. Salzsäure nicht verändert, konz. Schwefelsäure spaltet Salpetersäure ab (FR., R. 4, 198). Beim Behandeln mit überschüssigem wäßr. Ammoniak (FR., KLOBBIE, R. 8, 295) oder beim Kochen mit einem geringen Überschuß Barytwasser (FR., R. 13, 313) entstehen die entsprechenden Salze des Methylnitramins (Syst. No. 395).

**N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-malonamid**  $C_6H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Man trägt 1 Tl. N.N'-Dimethyl-malonamid in 10 Tle. höchst konz. Salpetersäure unter Abkühlen ein, läßt 24 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser, neutralisiert das Filtrat mit Soda und schüttelt mit Äther aus (FRANCHIMONT, R. 4, 200). — Prismen (aus Essigester). F: 150°. Sehr leicht löslich in Essigester, leicht in Äther, sehr schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

**N-Nitro-N-methyl-carbaminsäure-methylester**, **N-Nitro-N-methyl-urethylan**  $C_2H_5O_4N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Kaliumsalz des Methylnitramins (Syst. No. 395) und Chlorameisensäuremethylester (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 8, 297). — Flüssig. — Bei der Einw. von Ammoniakgas auf die ätherische Lösung entstehen Carbaminsäuremethylester und das Ammoniumsalz des Methylnitramins.

**N-Nitro-N-methyl-carbaminsäure-äthylester**, **N-Nitro-N-methyl-urethan**  $C_4H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von ätherischem Diazomethan auf Nitrourethan (Bd. III, S. 125) (HEINKE, B. 31, 1395, 1397). Bei 8-stündigem Verreiben von 5 g Nitrourethan-Silber mit 4 g Methyljodid und 25 cm Äther (THIELE, LACHMAN, A. 288, 201). — Öl.  $D_4^{20}$ : 1,2288 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 388).  $n_D^{20}$ : 1,44507;  $n_D^{25}$ : 1,44826;  $n_D^{30}$ : 1,46330 (BR.). — Verpufft etwas oberhalb 100° (H.). Beim Behandeln der äther. Lösung mit Ammoniakgas entstehen Urethan und das Ammoniumsalz des Methylnitramins (H.; TH., L.; FRANCHIMONT, R. 13, 309).

**N-Nitro-N-methyl-harnstoff**  $C_2H_5O_3N_3 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Nitrieren von Methylharnstoff mit Äthylnitrat + konz. Schwefelsäure, neben Methylnitramin (DEGNER, v. FRECHMANN, B. 30, 652). — Nadeln (aus heißem Benzol). Schmilzt bei 156–157° unter Zersetzung. Verflüchtigt sich bei 100°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° Methylnitramin. — Kaliumsalz  $KC_2H_4O_3N_3$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 160° unter Zersetzung.

**Äthansulfonsäure-[N-nitro-methylamid]**  $C_4H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Eintragen von 1 Gew.-Tl. Äthansulfonsäuremethylanid (S. 83) in 5 Gew.-Tle. Salpetersäure ( $D_{20}^{25}$ : 1,5) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 5, 278). — Farbloses Öl. Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt bei +11°. Zersetzt sich bei der Destillation völlig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Äther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

**N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-sulfamid**  $C_4H_8O_4N_4S = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Beim Auflösen von 1 Gew.-Tl. N.N'-Dimethyl-sulfamid in 10 Gew.-Tln. höchst konz.

Salpetersäure (FRANCHIMONT, R. 3, 419). — Krystalle (aus Benzol). F: 90°. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Chloroform und Benzol, reichlich in heißem Alkohol, weniger in Äther und Petroläther, schwer in Wasser. — Der Dampf explodiert bei ca. 160°.

Phosphorsäure-dichlorid-methylamid, „Methylamin-N-oxychlorphosphin“  $\text{CH}_3\text{ONCl}_2\text{P} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{POCl}_2$ . B. Aus 6,75 g Methylammoniumchlorid und 30 g  $\text{POCl}_3$  durch Erhitzen unter Rückfluß (MICHAELIS, A. 326, 172). — Stechend riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{77}$ : 132°. — Wird von Wasser fast ebenso leicht wie  $\text{POCl}_3$  zersetzt.

Thiophosphorsäure-dichlorid-methylamid, „Methylamin-N-sulfochlorphosphin“  $\text{CH}_3\text{NCl}_2\text{SP} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{PSCl}_2$ . B. Bei 18-stündigem Erhitzen von 6,75 g salzsaurem Methylamin mit 34 g Phosphorsulfochlorid am Rückflußkühler (MICHAELIS, MENTZEL, A. 326, 201). — Farblose oder schwach gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch.  $\text{Kp}_{33}$ : 115°.

Phosphorsäure-diäthylester-dimethylamid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NP} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{PO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus 5 g Phosphorsäure-dichlorid-dimethylamid (s. u.) in trockenem Äther und einer Lösung von 1,42 g Natrium in überschüssigem absolutem Alkohol (MICHAELIS, A. 326, 180). — Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_6$ : 85–90°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Phosphorsäure-dichlorid-dimethylamid, „Dimethylamin-N-oxychlorphosphin“  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONCl}_2\text{P} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{POCl}_2$ . B. Man kocht Dimethylammoniumchlorid mit einem großen Überschuß von  $\text{POCl}_3$  am Rückflußkühler (MIL., A. 326, 179). — Farblose Flüssigkeit von schwach pfefferartigem Geruch.  $\text{Kp}$ : 194–195°;  $\text{Kp}_{21}$ : 90–91°. — Wird bei kurzem Kochen mit Wasser völlig zersetzt.

Orthophosphorsäure-tetrachlorid-dimethylamid, „Dimethylamin-N-tetrachlorphosphin“  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_4\text{P} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{PCl}_4$ . — Doppelverbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2\text{P} + \text{PCl}_3$ . B. Aus Dimethylammoniumchlorid und  $\text{PCl}_3$  in reinem Chloroform auf dem Wasserbade (MIL., A. 326, 160). — Zersetzt sich bei 242–244°.

Thiophosphorsäure-O.O-diäthylester-dimethylamid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NSP} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{PS}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-dimethylamid (s. u.) in trockenem Äther und einer Lösung von Natrium in überschüssigem Alkohol (MIL., A. 326, 210). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{45}$ : 107°. Unlöslich in Wasser.

Thiophosphorsäure-dichlorid-dimethylamid, „Dimethylamin-N-sulfochlorphosphin“  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2\text{SP} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{PSCl}_2$ . B. Beim Erhitzen von 10 g salzsaurem Dimethylamin mit 35 g Phosphorsulfochlorid (Ausbeute 90% der Theorie) (MIL., A. 326, 210). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{16}$ : 85–90°.

## 2. Äminpöathan, Äthylamin $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ .

### Bildung, Darstellung.

B. Äthylamin entsteht neben den höheren Äthylierungsstufen des Ammoniaks beim Erhitzen von alkoholischem oder wäßr. Ammoniak mit Äthylchlorid, Äthylbromid oder Äthyljodid im geschlossenen Gefäß auf 100° (A. W. HOFMANN, A. 73, 91; 74, 159; J. 1861, 494; B. 3, 111; GROVES, Soc. 13, 331); zwischen gasförmigem Ammoniak und Äthylchlorid erfolgt keine Reaktion, selbst nicht beim Erhitzen auf 175° unter 70 Atm. Druck (VINCENT, CHAPPUIS, Bl. [2] 45, 503). Die ganze Reihe der äthylierten Ammoniake entsteht auch, wenn Äthyljodid mit weißem Präcipitat  $\text{H}_2\text{NHgCl}$  und etwas Wasser im geschlossenen Gefäß im Wasserbade erhitzt wird (SONNENSCHNIG, A. 101, 21, 25). Äthylamin entsteht neben Äthan aus Äthyljodid und einer Lösung von Natriumammonium in verflüssigtem Ammoniak (LEBEAU, C. r. 140, 1264; Bl. [3] 33, 1093). Aus Äthyljodid und Natriumamid bei –40° in Gegenwart von verflüssigtem Ammoniak (L., C. r. 140, 1265; Bl. [3] 33, 1093). — Äthylamin entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Äthylalkohol mit Salmiak auf 300–400° (BERTHELOT, A. ch. [3] 38, 63; WEITH, B. 8, 458); leichter, aber neben Äthylen und viel Diäthylamin und Triäthylamin, aus Äthylalkohol und Chlorzinkammoniak bei 260° (MERZ, GASIOROWSKI, B. 17, 637). Neben Diäthylamin beim Erhitzen von Phospham  $\text{PN}_2\text{H}$  mit Äthylalkohol auf 225° unter Druck (VIDAL, C. r. 113, 950; D. R. P. 64346; Fvdl. 3, 13). Beim Erhitzen von Acetamid (auch von benzoesaurem Ammonium) mit Äthylalkohol (BAUBIGNY, C. r. 95, 646; s. ferner SEIFFERT, B. 18, 1357). Bei der Einw. von trockenem Ammoniakgas auf entstehendes Natriumalkoholat wird etwas Äthylamin gebildet (KÖHLER, B. 11, 2094). — Durch Erhitzen von Äthylnitrat mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (LEA, J. 1861, 493; HEINTZ, A. 127, 43). Aus äthylschwefelsaurem Kalium (oder Barium) und alkoholischem Ammoniak bei 120° (ERLENMEYER, CARL, J. 1875, 617; vgl. KÖHLER, B. 11, 1928). Durch Einw. von äthylschwefelsaurem Kalium auf Natriumamid (TITHERLEY, Soc. 79, 399). Das äthylschwefelsaure Salz des Äthylamins entsteht beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine Benzollösung von Diäthyl-



sulfat (KLASON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701). Durch Erhitzen von Benzoesäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak können die benzoesauren Salze des Äthylamins, Diäthylamins und Triäthylamins gebildet werden (BAUBIGNY, *C. r.* 95, 646).

Äthylamin entsteht aus Nitroäthan durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (V. MEYER, *A.* 171, 25), durch Reduktion mit überschüssigem Wasserstoff in Gegenwart von fein vertheiltem Nickel bei 200° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 135, 227), sowie durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung bei 70–75° (PIERON, *Bl.* [3] 21, 784). — Aus Aldehydammoniak (Syst. No. 3796) mit Zinkfeile und Salzsäure in der Kälte (TRILLAT, FAYOLLAT, *Bl.* [3] 11, 24; JEAN, *Bl.* [3] 13, 474; vgl. auch Höchster Farbwerke, D. R. P. 73812; *Frdl.* 3, 15). Durch elektrochemische Reduktion von Aldehydammoniak bezw. von Triäthylidenimin (Syst. No. 3796) in schwefelsaurer Lösung (KNUDSEN, D. R. P. 143197; *C.* 1903 II, 271; *B.* 42, 4002; vgl. Höchster Farbw. D. R. P. 148054; *C.* 1904 I, 134). Neben Anilin aus Äthylidenphenylhydrazin in alkoholischer Lösung durch Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, *B.* 19, 1926; 22, 1854) oder durch elektrolytische Reduktion (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* 35, 1512). — Durch Reduktion von Acetamid mit Natrium in siedendem Amylalkohol (GUERBET, *C. r.* 129, 62; *Bl.* [3] 21, 778). Durch Reduktion von Acetamid mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 230°, bezw. von Kupfer bei 260–280°, neben etwas Diäthylamin und  $NH_3$  (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 107). Aus Acetonitril durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (MENDIUS, *A.* 121, 142) oder mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in schwach salzsaurer Lösung (SKITA, *B.* 42, 1636).

Äthylamin wird durch Behandlung einer Mischung von Propionamid und Brom mit Kalilauge erhalten (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 767). Durch Verseifen von N-Äthyl-oxamidsäure (aus Oxamidsäure und äthylschwefelsaurem Natrium) mit verdünnter Schwefelsäure (H. BAUM, D. R. P. 77597; *Frdl.* 4, 29). Aus N-Äthyl-urethan oder N,N'-Diäthyl-harnstoff (Umwandlungsprodukten des Propionylazids) durch konz. Salzsäure bei 135° (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] 64, 410). — Aus Äthylisocyanid durch Behandlung mit Säuren (GAUTIER, *A.* 146, 122). Aus Äthylisocyanat oder N,N'.N''-Triäthyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889) durch Erhitzen mit Kali (WURZ, *A.* 71, 330). Aus Äthylsenföhl durch Erhitzen mit Wasser auf 200° oder mit konz. Salzsäure auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* 1, 180). Aus Äthylsenföhl durch konz. Schwefelsäure in heftiger Reaktion (A. W. H., *B.* 1, 181).

Äthylamin entsteht bei der trocknen Destillation von Alanin (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 101, 297). Bei der trocknen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 317). — Bei der Fäulnis der Hefe (HESSE, *J.* 1857, 403) und des Weizenmehls (SULLIVAN, *J.* 1858, 231).

*Darst.* Man erhitzt Äthylchlorid mit der äquimolekularen Menge alkoholischen Ammoniaks mehrere Stunden unter Druck auf 100° (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 345; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* 3, 109; s. auch MEYER-JACOBSON, *Lehrb. d. org. Chemie* 2. Aufl. Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 370). Über Trennung von den daneben entstehenden höheren Äthylderivaten des Ammoniaks s. u. — Man erhitzt 11 kg oxamidsaures Natrium mit 20 kg äthylschwefelsaurem Natrium und 20 l Wasser im Autoklaven 8–10 Stunden auf 180–200° und verseift das entstandene N-äthyl-oxamidsaure Natrium durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (BAUM, D. R. P. 77597; *Frdl.* 4, 29). — Darstellung von Äthylamin durch Zerlegung von N-Äthyl-phthalimid in Äthylamin und Phthalsäure: GABRIEL, *B.* 20, 2225; 24, 3104.

*Trennung von Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak.* Bei der Darstellung der Äthylivate des Ammoniaks aus Äthylchlorid und Ammoniak in Alkohol scheidet sich die Hauptmenge des entstandenen Salmiaks in festem Zustande ab; die vollständige Befreiung des Mono-, Di- und Triäthylamins von Ammoniak gelingt durch Überführung in die Sulfate, da Ammoniumsulfat in Alkohol noch weniger löslich als Salmiak ist (LEA, *J.* 1861, 493; DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 346). Über Befreiung des Mono-, Di- und Triäthylamins von Ammoniak durch Quecksilberoxyd vgl. FRANÇOIS, *C. r.* 144, 567, 569.

Von Tetraäthylammoniumsalz trennt man die niedrigeren Äthylierungsstufen des Ammoniaks durch Destillation mit Ätzalkalien, durch welche das quartäre Salz zerstört wird (vgl. A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* 11, 67; DUV., BU., *A. ch.* [5] 23, 351).

Zur Trennung von Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin voneinander versetzt man die wäbr. Lösung bei 0° mit so viel Oxalester als zur quantitativen Bildung von N,N'-Diäthyl-oxamid nötig wäre, wenn die Alkalität der wäbr. Lösung ausschließlich durch Äthylamin verursacht würde; durch den Oxalester wird das Äthylamin in das in kaltem Wasser schwer lösliche krystallinische N,N'-Diäthyl-oxamid  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ , das Diäthylamin in den flüssigen Diäthylloxamidsäureäthylester  $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$  übergeführt, während das Triäthylamin nicht reagiert. Man filtriert nach 24 Stunden den gebildeten krystallinischen Niederschlag von N,N'-Diäthyl-oxamid ab, destilliert das Filtrat, wobei

Triäthylamin übergeht und noch etwas N.N'-Diäthyl-oxamid ausfällt, und kocht dann die sirupöse Mutterlauge von N.N'-Diäthyl-oxamid zwölf Stunden lang mit dem zehnfachen Volumen Wasser, wodurch der Diäthyl-oxamidsäureäthylester in das saure Oxalat des Diäthylamins übergeht, das beim Konzentrieren und Abkühlen der Lösung auskristallisiert; seine Mutterlauge liefert beim erneuten Kochen mit Wasser weitere Mengen des sauren oxal-sauren Diäthylamins; durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser und Zersetzung mit Kali gewinnt man daraus reines Diäthylamin. Aus dem wiederholt umkrystallisierten N.N'-Diäthyl-oxamid erhält man durch Zersetzung mit KOH reines Äthylamin (DU., BU., A. ch. [5] 23, 347; vgl. A. W. HOFMANN, J. 1861, 494; B. 3, 776; HEINTZ, A. 127, 46; WALLACH, A. 184, 62; 214, 267). — Sättigt man eine nicht zu konzentrierte Lösung von Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin in der Wärme mit fester Pikrinsäure, so krystallisiert zuerst das Pikrat des Triäthylamins in gelben Nadeln, hierauf das des Äthylamins in kurzen, braunen Prismen (beide in kaltem Wasser wenig löslich); zuletzt schießt das in Wasser sehr leicht lösliche Pikrat des Diäthylamins an (LEA, J. 1861, 493; vgl. auch J. 1862, 332). — Salzsaures Äthylamin läßt sich von salzsaurem Diäthylamin durch Behandeln mit Chloroform trennen; in diesem ist das salzsaure Äthylamin sehr wenig löslich (KNUDSEN, B. 42, 4002). — Abtrennung des Diäthylamins als Nitrosamin s. bei Diäthylamin, S. 96.

*Physikalische Eigenschaften des Äthylamins*  
(auch Allgemeines über Verhalten als Base [vgl. dazu S. 30]).

Äthylamin ist eine leicht bewegliche, stark ammoniakalisch riechende, brennend schmeckende, mit bläulicher Farbe brennbare Flüssigkeit (WURTZ, A. 71, 339; A. ch. [3] 30, 471). F: -83,8° (LADENBURG, KRÜGEL, B. 33, 638), -79,0° (PICKERING, Soc. 63, 156). Kp: 18,5° (VINCENT, CHAPPUIS, C. r. 103, 379; J. 1866, 202), 18,7° (WURTZ, A. 76, 325; A. ch. [3] 30, 467), 19-20° (LA., KRÜ., B. 33, 638). D<sup>20</sup>: 0,708 (HOFMANN, B. 22, 704); D<sup>18</sup>: 0,6964 (WURTZ, A. 76, 325; A. ch. [3] 30, 467); D<sub>4</sub>: 0,7013, D<sub>20</sub>: 0,6946, D<sub>25</sub>: 0,6892 (PERKIN, Soc. 55, 691). — Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis (WURTZ, A. 71, 339); die wäbr. Lösung trennt sich bei Zusatz von überschüssigem festen Kali in 2 Schichten (WALLACH, B. 7, 327 Anm.). Wärmetönung beim Lösen von Äthylamin in Wasser: ISAMBERT, C. r. 105, 1173. Ein Gemenge gleicher Volume Äthylamin und Wasser zeigt 7% Zusammenziehung (ISA.). Verhalten des Äthylamins als Lösungsmittel für anorganische Salze, Leitfähigkeiten der Lösungen in Äthylamin: SHINN, C. 1908 I, 196. Kompressibilität des Äthylamins und seiner wäbr. Lösung: ISAMBERT. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, Ph. Ch. 66, 393. — Bildungswärme: LEMOULT, C. r. 143, 747; A. ch. [8] 10, 403. Molekulare Verbrennungswärme für gasförmiges Äthylamin bei konstantem Volumen: 408,5 Cal., bei konstantem Druck: 409,7 Cal. (BERTHELOT, A. ch. [5] 23, 244), 415,67 Cal. (THOMSEN, Ph. Ch. 52, 343; Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 137); für flüssiges Äthylamin bei konstantem Volumen: 409,2 Cal., bei konstantem Druck: 409,9 Cal. (LEMOULT, C. r. 143, 747; A. ch. [8] 10, 403). Wärmeleitfähigkeit des Äthylamindampfes: PAULI, Ann. d. Physik [4] 23, 907. Kritische Temperatur: SCHMIDT, A. 266, 288; VINCENT, CHAPPUIS, C. r. 103, 379; J. 1866, 202. Kritischer Druck: VINC., CHAP. — Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 55, 748. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, C. 1902 I, 3. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 5,6 × 10<sup>-4</sup> (BREDIG, Ph. Ch. 13, 295; vgl. auch OSTWALD, J. pr. [2] 33, 360). Äthylamin treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, so daß man beim Abdampfen von Salmiak mit überschüssigem Äthylamin reines salzsaures Äthylamin erhält (WURTZ, A. 76, 327). Einw. von gasförmigem Ammoniak auf festes Äthylammoniumchlorid: BIDET, C. r. 133, 238.

*Chemisches Verhalten des Äthylamins.*

Verhalten des Äthylamins als Base siehe am Schluß des vorstehenden Abschnitts.

Äthylamin zerfällt bei 1240° unter Bildung von viel HCN und CH<sub>4</sub> (A. MÜLLER, Bl. [2] 45, 439). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Äthylamin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 777. Zerfall des Äthylamins beim Überleiten mit Wasserdampf über glühendes Platin: TRILLAT, C. r. 136, 54. — Beim Schütteln einer wäbr. Äthylaminlösung mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupfer entstehen Acetaldehyd und NH<sub>3</sub> (W. TRAUBE, SCHÖNEWALD, B. 39, 179). Chromsäure-Gemisch oxydiert zu Stickstoff und CO<sub>2</sub> (DE CONINCK, COMBE, C. r. 127, 1222). Die Oxydation des Äthylamins mit Sulfomonopersäure führt zu Acetaldoxim, Acethydroxamsäure, Nitroäthan, Acetonitril und Essigsäure (BAMBERGER, B. 35, 4294; 36, 711). Festes Kaliumpermanganat wirkt auf Äthylamin unter Entstehung von Acetaldehyd und Stickstoff ein (CARSTANJEN, J. pr. [1] 89, 486; J. 1863, 327). Von schwefelsaurer Permanganatlösung wird Äthylamin auch beim Kochen kaum angegriffen (VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, A. 345, 256, 267). — Beim Erhitzen von Äthylamin mit überschüssigem Jodwasserstoff entstehen Äthan und NH<sub>3</sub> (BERTHELOT, J. 1867, 347). — Durch Einw. von Chlor auf die verdünnte wäbr. Lösung des Äthylamins entsteht Äthyl-

dichloramin  $C_2H_5 \cdot NCl_2$  (WURTZ, A. 76, 327). Die Lösung des salzsauren Äthylamins gibt beim Mischen mit NaOCl-Lösung das Äthylchloramin  $C_2H_5 \cdot NHCl$  (vgl. BERG, A. ch. [7] 3, 308, 319), beim Destillieren mit Chlorkalk das Äthylidichloramin  $C_2H_5 \cdot NCl_2$  (TSCHERNIAK, B. 9, 146). — Salzsaures Äthylamin zerfällt bei der trocknen Destillation in Mono- und Diäthylamin,  $NH_3$ ,  $C_2H_5$  und  $C_2H_5Cl$  (FILETI, PROOINT, B. 12, 1508; vgl. A. W. HOFMANN, J. 1860, 343). — Äthylamin reagiert mit Schwefelchlorid  $SCl_2$  in Lösung unter Bildung der Verbindung  $(S:N \cdot C_2H_5)_4$  (S. 94) (LENGFELD, STIEGLITZ, B. 28, 2742). Thionylchlorid  $SOCl_2$  wirkt in ätherischer Lösung heftig ein unter Bildung von Thionyläthylamin (S. 128) (MICHAELIS, STORBECK, A. 274, 188). Bei der Einw. von Schwefelsäureanhydrid entsteht N-Äthyl-sulfamidsäure (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 16, 1265). — Mit Nitrosylchlorid in Äther entsteht Diäthylnitrosoamin  $(C_2H_5)_2N \cdot NO$  (SOLONINA, C. 1898 II, 888). Salzsaures Äthylamin gibt bei der Umsetzung mit Silbernitrit eine Lösung von salpetrigsaurem Äthylamin, die sich beim Erwärmen unter Bildung von  $N_2$  und  $C_2H_5 \cdot OH$  zersetzt (LINNEMANN, A. 144, 131; vgl. auch: A. W. HOFMANN, A. 75, 362; EULER, C. 1903 II, 1165). Phosphortrichlorid reagiert heftig unter Bildung von  $C_2H_5 \cdot NH \cdot PCl_2$  (MICHAELIS, A. 326, 149). — Bindung von  $CO$ , durch Äthylamin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 434. — Äthylamin löst Caesium in der Kälte zu einer unbeständigen blauen Flüssigkeit, die sich rasch unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Caesiumäthylamid  $C_2H_5 \cdot NHCs$ , zersetzt (RENGADE, C. r. 141, 196; A. ch. [8] 11, 398). Zirkontetrajodid verbindet sich mit 6 Mol. Äthylamin unter heftiger Erwärmung (STÄHLER, DENK, B. 38, 2617). Chromichlorid gibt die Verbindung  $5C_2H_5 \cdot NH_2 + CrCl_3 + H_2O$  (LANG, CARSON, Am. Soc. 26, 758). Äthylamin fällt aus Cuprisalz zunächst  $Cu(OH)_2$  und löst es dann mit dunkelblauer Farbe (TSCHUGAJEW, B. 40, 173). Zur Löslichkeit von Chlorsilber und Bromsilber in Äthylaminlösungen vgl.: EULER, B. 36, 2878; BODLÄNDER, EBERLEIN, B. 36, 3947. Äthylamin gibt mit NESSLERS Reagens einen weißen Niederschlag (CHARITSCHKOW, C. 1907 I, 1730). Aluminiumhydroxyd löst sich leicht in überschüssigem wäßr. Äthylamin (Trennung von  $Al_2O_3$  und  $Fe_2O_3$ ) (WURTZ, A. 76, 326; E. MEYER, J. pr. [1] 67, 148; J. 1856, 520; LEA, J. 1862, 330; RENZ, B. 36, 2753). Verhalten verschiedener Metallsalzlösungen gegen Äthylamin: E. MEYER, J. 1856, 520; LEA, J. 1862, 330.

Äthylamin reagiert in alkoholischer Lösung mit Chloroform und KOH heftig unter Entwicklung des furchtbaren Geruchs nach Äthylisocyanid („Isonitril-Reaktion“) (A. W. HOFMANN, A. 146, 109; B. 3, 767). — Mit Formaldehyd in wäßr. Lösung entsteht Äthylaminomethanol  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$  (HENRY, B. 28 Ref., 851). Mit Acetaldehyd entsteht Äthyläthylidenimin  $C_2H_5 \cdot N:CH \cdot CH_3$  (HENRY, C. r. 120, 838). — Beim Erhitzen von essigsaurem Äthylamin entsteht Essigsäureäthylamid (MUSSELIUS, C. 1900 I, 1071). Beim Erhitzen von neutralem oxalsaurem Äthylamin entsteht N,N'-Diäthyl-oxamid (WURTZ, A. 76, 334). Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Äthylamin bis  $260^\circ$  entstehen N,N'-Diäthyl-oxamid und N-Äthyl-formamid (HOLLEMAN, R. 13, 416). Äthylamin reagiert auch mit Säureestern unter Bildung von N-äthylierten Säureamiden, z. B. mit Oxalsäureester unter Bildung von N,N'-Diäthyl-oxamid und von N-Äthyl-oxamidsäureäthylester (WURTZ, A. ch. [3] 30, 490; A. 76, 334; WALLACH, A. 184, 33, 58). Leitet man Phosgen über salzsaures Äthylamin bei  $250-300^\circ$ , so entsteht N-Äthyl-carbamidsäurechlorid (GATTERMANN, A. 244, 36). Schwefelkohlenstoff wirkt auf alkoholische Äthylaminlösung unter Bildung von äthylidithiocarbamidsaurem Äthylamin  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot NH_2 \cdot C_2H_5$  (A. W. HOFMANN, B. 1, 25), welches beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid- oder Eisenchloridlösung das durch seinen Geruch leicht erkennbare Äthylsenföl liefert („Senföprobe“; vgl. A. W. HOFMANN, B. 3, 768; 8, 107; WEITH, B. 8, 461). Äthylamin gibt in wäßr. Lösung mit Chloracetylcyanaessigester  $CH_3Cl \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Natronlauge  $\gamma$ -Äthylamino- $\alpha$ -cyan-acetessigsäure-Äthylester neben 1-Äthyl-2,4-dioxo-3-cyan-pyrrol-tetrahydrid (BENARY, B. 41, 2407).

#### Analytisches.

Mikrochemische Reaktionen und Nachweis des Äthylamins: BOLLAND, M. 29, 972.

Prüfung auf Ammoniak und Bestimmung desselben: FRANÇOIS, C. r. 144, 857.

Trennung von Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. S. 88.

#### Hydrate des Äthylamins.

$2C_2H_5N + H_2O$ . Erstarrungspunkt:  $-71,2^\circ$  (PICKERING, Soc. 63, 156). —  $C_2H_5N + H_2O$ . Flüssig.  $D_{25}^{20}$ : 0,8512 (HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 27, 453; B. 27, Ref. 579). —  $C_2H_5N + 5\frac{1}{2}H_2O$ . Erstarrungspunkt:  $-7,48^\circ$  (PICKERING, Soc. 63, 156).

#### N-Metallderivate des Äthylamins, Metall-äthylamide.

Kaliumäthylamid  $C_2H_5 \cdot NHK$ . B. Durch gelindes Erhitzen von Kalium in Äthylamingas (TITHERLEY, Soc. 71, 463). — Grauweisse feste Masse; schmilzt zwischen  $200^\circ$  und  $300^\circ$  zu grünlicher Flüssigkeit.

Caesiumäthylamid  $C_2H_5 \cdot NHCs$ . B. Aus Äthylamin und Caesium (RENGADE, *C. r.* 141, 196; *A. ch.* [8] 11, 398). — Weiße Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 105–110°. Wird an der Luft gelb, explodiert beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Äthylamin. — Zersetzt sich mit Wasser in Äthylamin und  $CaOH$ . Entwickelt beim Erhitzen auf 105–110° Wasserstoff,  $CH_4$  und  $C_2H_6$ .

Zink-bis-äthylamid  $(C_2H_5 \cdot NH)_2Zn$ . B. Aus Äthylamin und  $Zn(C_2H_5)_2$  (GAL, *Bl.* [2] 39, 583).

Verbindung  $C_4H_{10}N_2Cl_2Hg_2 = [C_2H_5 \cdot N(HgCl)]_2Hg$ . B. Aus  $HgCl_2$  in Wasser mit überschüssiger 10%iger Äthylaminlösung in gelinder Wärme (STRÖMÖLDM, *Z. a. Ch.* 57, 93). — Weiß, amorph; löslich in Salzsäure.

#### Salze des Äthylamins mit anorganischen Säuren.

$C_2H_5N + HCl = C_2H_5 \cdot NH_3Cl$  (Äthylammoniumchlorid). Monokline (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 153; MARAIS, *C. r.* 148, 45; *C.* 1909 I, 1538; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 169) Tafeln (aus Alkohol). D: 1,216 (WAG.). Über die Existenz weiterer kristallographischer Modifikationen und über die Isodimorphie von Äthylammonium-chlorid und -bromid vgl. WAG.; MAR. Über den Schmelzpunkt des Äthylammoniumchlorids finden sich folgende Angaben: 76–78° (WURTZ, *A.* 76, 329), 95–96° (aus Alkohol kristallisiert), 109° (aus Alkohol durch Äther abgeschieden) (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] 64, 410), 113° (WAG.). Äthylammoniumchlorid ist zerfließlich (WAG.). Löslich in 0,42 Tln. Wasser bei 17° (SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* 24, 513). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, Aceton (WAG.), unlöslich in Äther (C., H.). Brechungsvermögen der wäBr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 342. Elektrische Leitfähigkeit in verflüssigtem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* 27, 199. Leitfähigkeit und Molekulargewicht in verflüssigtem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNER-SZWER, *Ph. Ch.* 39, 526, 576. Zersetzt sich von 270° ab unter Gasentwicklung (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1508); Zersetzungsprodukte s. S. 90, bei Äthylamin. —  $C_2H_5N + HBr$ . Monokline (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 154; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 186) Nadeln und Tafeln (aus Alkohol). D: 1,741. Über die Existenz weiterer kristallographischer Modifikationen und über die Isodimorphie des Äthylammonium-bromids und -chlorids vgl.: WAGNER, *Z. Kr.* 43, 155; MARAIS, *C. r.* 148, 45; *C.* 1909 I, 1538. Äthylammoniumbromid ist wenig zerfließlich (WAG.). F: 159,5° (WAG.). Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Aceton, unlöslich in Chloroform (WAG.). —  $C_2H_5N + HI$ . Monokline, gewöhnlich spitzkeilförmige Krystalle (aus Wasser). D: 2,100 (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 155; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 187). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. Über eine weitere kristallographische Modifikation vgl. WAG. Äthylammoniumjodid schmilzt ziemlich scharf bei 188,5° (WAG.). — Schwefelwasserstoffsäures Salz. Weiße Nadeln. Flüchtig (ISAMBERT, *C. r.* 96, 709; *J.* 1883, 81). Färbt sich an der Luft gelb (WURTZ, *A.* 76, 331). — Sulfat. Zerfließlich, schwer kristallisierbar (E. MEYER, *J. pr.* [1] 67, 148; *J.* 1856, 520). Leicht löslich in Alkohol (WURTZ, *A.* 76, 331). Zersetzt sich beim Kochen der wäBr. Lösung (E. M.). — Molybdat. Weiße Schuppen. Wird beim Trocknen rotbraun (E. M.). —  $6C_2H_5N + H_6W_3O_{21} + 5H_2O$ . Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* 31, 665). —  $2C_2H_5N + H_4U_2O_7$ . Gelber gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220). — Nitrat. Schwer kristallisierbar. Zersetzt sich beim Erhitzen (WURTZ, *A.* 76, 331). —  $C_2H_5N + HVO_3$  (BAILEY, *Soc.* 45, 693). —  $C_2H_5N + HVO_3 + 2H_2O$ . Zerfließliche Krystalle (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 233). —  $C_2H_5N + 2HVO_3$ . Rote Prismen (DITTE). —  $2C_2H_5N + 3HVO_3 + H_2O$  (BAILEY, *Soc.* 45, 695). — Carbonat. Weiß, krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. Die wäBr. Lösung löst basisches Kupfer- und Zinkcarbonat (WURTZ, *A.* 76, 330).

#### Salze des Äthylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters (soweit diese in diesem Handbuch an früherer Stelle als Äthylamin abgehandelt sind).

Neutrales Oxalat  $2C_2H_5N + C_2H_2O_4$  (WURTZ, *A.* 76, 334). Monoklin-prismatische (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 375; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 148) Krystalle. — Saures Oxalat  $C_2H_5N + C_2H_2O_4$ . Monoklin-prismatische (v. LANG, *Z. Kr.* 25, 516; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 144) Krystalle. F: 113–114° (SKRAUP, DIEGMANN, *M.* 10, 109). Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (S., D.). — Pimelinsäures Äthylamin  $2C_2H_5N + C_6H_8O_4$ . Sirup (WALLAÖR, KAMENSKI, *B.* 14, 170). — Saures Racemat. Kryställchen. F: 142–143° (WENDE, *B.* 20, 2720). — Neutrales d-Tartrat,  $2C_2H_5N + C_4H_4O_6$ . Krystalle. F: 115–116° (ANSELMINO, *C.* 1903 II, 566). — Saures d-Tartrat,  $C_2H_5N + C_4H_4O_6$ . Krystalle. F: 109° (A., *C.* 1903 II, 566). — Schleimsaures Äthylamin,  $2C_2H_5N + C_6H_{10}O_8 + 8H_2O$ . Schiefe Prismen (BELL, *B.* 10, 1861). — Verbindung von Äthylamin mit Oxaleessigsäurediäthylester,  $C_2H_5N + C_6H_{10}O_8$ . B. Aus den Komponenten in Äther unter Kühlung (W. WISLÖCENUS, BECKE, *A.* 295, 354). Nadeln (aus 4 Tln. siedendem Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Wasser. Geht beim Aufbewahren oder beim Kochen der alkoholischen Lösung in die Äthylaminverbindung des Oxalcitronensäurelactontriäthylesters (Syst. No. 2622) über. — Pikrat s. Syst. No. 523.

*Additionelle Verbindungen aus Äthylamin (bezw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw.*

$3 C_2H_7N + LiCl$ . Weiße voluminöse Masse (BONNEFOI, *C. r.* **129**, 1257). —  $2 C_2H_7N + LiCl$ . Weiß, porös (Bo.). —  $C_2H_7N + LiCl$ . Weiß, porös (Bo.). —  $2 C_2H_7N + 2 HCl + CuCl_2$ . Olivengrüne, glimmerähnliche, rhombisch-bipyramidale (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 345) Krystalle. —  $C_2H_7N + HCl + AuCl_3$  (WURTZ, *A.* **76**, 330). Goldgelbe, monoklin-prismatische (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 445) Krystalle. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Wu.).

$C_2H_7N + MgHPO_4 + 5 H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag, weit löslicher in Wasser als das entsprechende Ammoniumsalz (E. MEYER, *J. pr.* [1] **67**, 149; *J.* **1856**, 521). —  $2 C_2H_7N + H_2SO_4 + ZnSO_4 + 8 H_2O$ . Krystalle (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 32). —  $2 C_2H_7N + HgCl_2$  (äthylierter „schmelzbarer Präcipitat“). B. Durch Zusatz von Äthylamin zu schwach salzsaurer  $HgCl_2$ -Lösung bis zu schwach alkalischer Reaktion (K. A. HOFMANN, MARBURG, *A.* **305**, 202). Aus alkoholischer  $HgCl_2$ -Lösung durch Äthylamin (K. A. Ho., M.). Weiße Blättchen (aus heißem Alkohol). F:  $185^\circ$  (Zers.). —  $2 C_2H_7N + 2 HCl + HgCl_2$  (WURTZ, *A.* **76**, 330). Tetragonal-bipyramidale (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 346) Tafeln. Löslich in Alkohol (Wu.). —  $C_2H_7N + HgCl_2$ . B. Aus alkoholischen Lösungen der Komponenten (KÖHLER, *B.* **12**, 2323). Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure. —  $C_2H_7N + HCl + Hg(CN)_2$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (KÖHL, SWOBODA, *A.* **83**, 342). —  $C_2H_7N + HCl + 2 HgCl_2$ . Rhombische (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 386) Prismen. Schwer löslich in Wasser unter Zersetzung (T.). —  $[C_2H_5 \cdot N(HgCl)]_2Hg + 3 HgCl_2$  (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **57**, 94). —  $C_2H_7N + HCl + 6 HgCl_2$  (zur Zusammensetzung vgl. STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 466). Trigonale (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 393) Rhomboeder.

$C_2H_7N + AlH(SO_4)_2 + 12 H_2O$ . Oktaeder (aus Wasser), zuweilen Prismen (v. ALTH, *A.* **91**, 172; E. MEYER, *J. pr.* [1] **67**, 151). Das krystallisierte Salz löst sich bei  $25^\circ$  in 6,89 Tln. Wasser (v. A.). —  $3 C_2H_7N + 3 HCl + TiCl_3$ . Zerfließliche Prismen oder Tafeln. F:  $178^\circ$  (R. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **24**, 350).

$4 C_2H_7N + ZrCl_4$  (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 827). —  $4 C_2H_7N + ZrBr_4$  (MA., *Am. Soc.* **20**, 841). —  $4 C_2H_7N + ThCl_4$  (MA., *Am. Soc.* **20**, 828). —  $4 C_2H_7N + ThBr_4$  (MA., *Am. Soc.* **20**, 841). —  $2 C_2H_7N + H_2SO_4 + Th(SO_4)_2 + 4 H_2O$ . Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 130). —  $C_2H_7N + HCl + SnCl_4$ . Nadeln (COOK, *Am.* **22**, 440). —  $C_2H_7N + HBr + SnBr_4$ . Gelblichweiße Nadeln (COOK, *Am.* **22**, 444). —  $2 C_2H_7N + 2 HCl + SnCl_4$ . Ditrigonal-skalenoeidrische (TOPSÖE, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien* **73** II, 100; RIES, *Z. Kr.* **36**, 326; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 494) Krystalle (COOK, *Am.* **22**, 440). D: 1,830 (R.). —  $2 C_2H_7N + 2 HBr + SnBr_4$ . Hellgelbe, prismatische oder pyramidale Krystalle (COOK, *Am.* **22**, 445). —  $4 C_2H_7N + PbCl_4$  (MA., *Am. Soc.* **20**, 828).

$3 C_2H_7N + 3 HI + 2 SbI_3$  (bei  $85^\circ$ ). Gelblichrote Blättchen, löslich in Alkohol und Äther (EPHRAIM, WEINBERG, *B.* **42**, 4454). —  $C_2H_7N + HBr + SbBr_5$ . Dunkelrote sechseitige Blättchen. Löslich in Alkohol und Äther. Wird durch Wasser zersetzt. Verliert sehr leicht Brom (E., W.).

$2 C_2H_7N + 2 HBr + SeBr_4$ . Rote Prismen (LENHER, *Am. Soc.* **20**, 573). —  $2 C_2H_7N + 2 HCl + TeCl_4$ . Gelbe Blättchen (LENHER, *Am. Soc.* **22**, 139). —  $2 C_2H_7N + 2 HBr + TeBr_4$ . Rote Blättchen (L., *Am. Soc.* **22**, 138). —  $5 C_2H_7N + CrCl_3 + H_2O$ . Rote Krystalle (aus Wasser) (LANG, CARSON, *Am. Soc.* **26**, 758). —  $4 C_2H_7N + CrCl_3 + H_2O$ . Krystalle (aus Wasser) (LA., CARSON). —  $C_2H_7N + HSCN + Cr(SCN)_3 + 2 NH_3$ . Rote Prismen (aus warmem Alkohol) oder Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in warmem, leicht in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 359). —  $2 C_2H_7N + 2 HCl + MoOCl_3$ . Grüne Krystalle (NORDENSKJÖLD, *B.* **34**, 1574).

$3 C_2H_7N + 3 HNO_3 + Co(NO_2)_3$ . B. Man leitet in eine Mischung von Kobaltcarbonat, Wasser und Äthylamin unter Kühlung Salpetrigsäuregas (K. A. HOFMANN, BURGER, *B.* **40**, 3300). Aus Äthylammoniumchlorid und Natriumkobaltinitrit in konz. wäßr. Lösung (CUNNINGHAM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1565). Sechseitige orangefelbe Platten (K. A. H., B.) oder orangefarbene Nadeln (C., P.). Zersetzt sich bei  $131^\circ$  (K. A. H., B.);  $31,7$  Tln. lösen sich in 100 Tln. Wasser von  $0^\circ$  (K. A. H., B.). Entwickelt beim Erhitzen mit Mennige bei  $145^\circ$  Stickstoff, Stickoxyd, Wasser und Alkohol (K. A. H., B.). — Kobaltibisäthylamindimethylglyoximinchlorid (vgl. Bd. I, S. 773)  $[Co(C_2H_7N)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]Cl$ . B. Entsteht, wenn man eine wäßr. Lösung von Kobaltchlorid mit Dimethylglyoxim (Bd. I, S. 772) und wäßr. Äthylamin versetzt und einige Stunden Luft durchleitet (TSCHUGAJEW, *B.* **39**, 2699). Bräunlichgelbe Prismen oder Tafelchen (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Leitfähigkeit: TSCH. —  $[Co(C_2H_7N)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]I$ . Goldgelbe Nadelchen (aus heißem ver-

dünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser (TSCH.). —  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2]\text{NO}_2$ . Krystalle (aus heißem Wasser). Leitfähigkeit: TSCH. — Äthylammoniumsalz der Kobaltdinitrodimethylglyoximsäure  $[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2]\text{H}_3\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (vgl. Bd. I, S. 773). Krystalle (aus heißem Wasser) (TSCHUGAJEW, B. 41, 2230).

$2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{RuCl}_3$ . B. Durch Einw. von Chlor auf Äthylammoniumchlorid und  $\text{RuCl}_3$  in wäbr. Lösung (GUTBIER, ZWICKER, B. 40, 693). Grün schimmernde Nadeln. —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{RuBr}_3$ . Blasschwarze Nadeln (G., Z.). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PdCl}_2$ . Hellgelbe Krystalle (GUTBIER, KRELL, B. 39, 1296; vgl. MÜLLER, A. 86, 366). —  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{PdCl}_2$ . Rosenrote Nadelchen (G., K., B. 39, 1294). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PdCl}_2$ . Braune Blättchen (G., K., B. 39, 1299; vgl. RECKENSCHUSS, A. 83, 343). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PdBr}_2$ . Dunkelgelbe Krystalle (G., K., B. 39, 1296). —  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{PdBr}_2$ . Rosenrote Nadelchen (G., K., B. 39, 1294). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PdBr}_2$ . Rote Blättchen (G., K., B. 39, 1299). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PdI}_2$ . Bräunlichgelbe Krystalle (G., K., B. 39, 1296). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PdCl}_4$ . B. Aus dem entsprechenden Doppelsalz mit  $\text{PdCl}_2$  (s. o.) in salzsaurer Lösung durch Chlor (GUTBIER, WÖRNLE, B. 39, 4139). Scharlachrote Nadeln. —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PdBr}_4$ . Grünliche Nadeln (G., W.).

$2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{OsCl}_4$ . Himbeerrote, ditrigonal-skalenoeidrische (DUFET, Z. Kr. 41, 177; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 494) Tafeln. Etwas löslicher als das Methylaminsalz (WINTREBERT, A. ch. [7] 28, 124). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HBr} + \text{OsBr}_4$  (Wl., A. ch. [7] 28, 124). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + (\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CO})_2\text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus osmyloxalsaurem Silber  $\text{Ag}_2[\text{OsO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (Bd. II, S. 530) und Äthylammoniumchlorid (Wl., A. ch. [7] 28, 84). Braune Nadeln. —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{IrCl}_4$ . Dunkelrotbraune hexagonale (LENK) Krystalle (aus 10%iger Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in siedendem absolutem Alkohol (GUTBIER, RIESS, B. 42, 4772; GU., LINDNER, Ph. Ch. 60, 309). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HBr} + \text{IrBr}_4$ . Dunkelblaue reguläre (LENK, B. 42, 4775) Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen) (GU., RIESS, B. 42, 4775). —  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$ . Rhombische Säulen (aus Wasser) (JOHNSON, C. 1907 I, 1588). —  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus der Verbindung  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$  (s. u.) mit wäbr. Äthylamin (WURTZ, A. 76, 332; vgl. JÖRGENSEN, J. pr. [2] 33, 520). Farblose tetragonale Säulen (aus Wasser) (JOHNSON, C. 1907 I, 1588). Schmilzt bei  $178^\circ$  nach vorheriger Wasserabspaltung (JOHNSON). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (WURTZ). —  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtBr}_2$ . Feuerrot-citronengelb pleochroitische, monokline Säulen (aus Wasser) (JOHNSON, C. 1907 I, 1588). —  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ . Blutrot-citronengelb pleochroitische Krystalle (aus Wasser) (JOHNSON, C. 1907 I, 1588). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$ . B. Neben der Verbindung  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{PtCl}_2$  (s. u.) aus Äthylamin und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in kaltem Wasser (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 33, 519). Bläugelbe mikroskopische Nadeln (aus heißer verd. Salzsäure). Fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser; in Alkohol noch schwerer löslich als in Wasser. —  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{PtCl}_2$ . B. Siehe das vorstehende Salz. Entsteht ferner aus dem Salz  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$  (s. o.) mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 33, 520). Rote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtBr}_2$ . B. Bei wiederholtem Abdampfen der Verbindung  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$  mit Bromwasserstoffsäure (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 33, 521). Citronengelbe Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCN} + \text{Pt}(\text{CN})_2$ . Tetragonal-bipyramidale (BREZINA, M. 1, 901; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 352) Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHOLZ, M. 1, 901). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_3$ . B. Durch Auflösen von Platossaminchlorid in wäbr. Äthylamin (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 33, 526; vgl. CLEVE, J. 1871, 352). Weiße Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (J.). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Erwärmen von Platosemidiamminchlorid mit wäbr. Äthylamin oder aus der Verbindung  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$  (s. o.) mit verdünntem Ammoniak (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 33, 522). Schwach gelbliche Schuppen. Äußerst leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol. —  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 3\text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_3$ . B. Aus der Verbindung  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtCl}_2$  und Platosemidiammin-kaliumchlorid in heißem Wasser (COSSA, Z. a. Ch. 2, 187). Gelb-orangerot pleochroitische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtBr}_2 + \text{NH}_3$ . Breite mattgelbe Tafeln (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 33, 525). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 3\text{PtCl}_2 + 4\text{NH}_3$ . Sehr feine, schiefe Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (COSSA, Z. a. Ch. 2, 192). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Dunkelorange gelbe, ditrigonal-skalenoeidrische (SCHABUS, A. 93, 272; TOPSÖE, J. 1883, 619; RIES, Z. Kr. 36, 325; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 494) Tafeln (aus heißem Wasser) (WURTZ, A. ch. [3] 30, 481). Zersetzt sich bei  $210-215^\circ$  (CURTIUS, HILLE, J. pr. [2] 64, 411); F:  $218^\circ$  (Zers.) (DIEFOLDER, B. 81, 497). D:  $2,275$  (R.); D:  $2,255$  (CLARKE, B. 12, 1399). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PtBr}_4$ . Gelblichrote, ditrigonal-skalenoeidrische (TOPSÖE, J. 1883, 619; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 495) Tafelchen (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure). Schmilzt noch nicht bei  $264^\circ$  (GUTBIER, BAURIEDL, B. 42, 4247). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtBr}_2 + \text{PtBr}_4 + 2\text{NH}_3$ . B. Durch Oxydation des in Bromwasserstoffsäure gelösten Salzes  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PtBr}_2 + \text{NH}_3$  (s. o.) an der Luft (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 33, 526). Orange-dunkelrot-dichroitische Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

*Umwandlungsprodukte des Äthylamins von unbekannter Konstitution.*

Verbindung  $C_8H_{10}N_4S_4 = (C_2H_5 \cdot N:S)_4$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 7,5 g frisch bereitetem  $SCl_2$ , gelöst in 25 g Ligroin, in die Lösung von 10 g Äthylamin in 150 g wasserfreiem Ligroin (LENGFELD, STIEGLITZ, B. 28, 2742). — Hellgelbes, unangenehm riechendes Öl. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum, sowie bei längerem Stehen.

Verbindung  $C_{12}H_{22}N_4$ . B. Aus Methylenjodid und alkoholischem Äthylamin bei 100° (LERMONTOW, B. 7, 1252). — Flüssig. Alle Salze sind amorph. —  $C_{12}H_{22}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . In Wasser schwer löslich.

Verbindung  $C_9H_{10}O_2N_2$ . B. Neben Äthylaminocyanocrotonsäureäthylester aus Cyanacetyllessigsäureäthylester und Äthylaminlösung im Rohr bei 100° (HELD, A. ch. [6] 18, 515). — Mikroskopische Nadeln. —  $Ba(C_9H_9O_2N)_2 + 2H_2O$ . Seideglänzende Büschel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen werden durch  $FeCl_3$  intensiv violett gefärbt.

*Funktionelle Derivate des Äthylamins.*

*a) Methyl- und Äthyl-derivate des Äthylamins.*

**Methyläthylamin**  $C_3H_7N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylamin mit Methyljodid in Alkohol bei 100° (SKRAUP, WIEGMANN, M. 10, 107). Man behandelt Benzolsulfonmethylamid mit Äthyljodid und wäbr. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade und erhitzt das gebildete Benzolsulfonmethyläthylamid mit konz. Salzsäure auf 150–160° (HINSBERG, A. 265, 180). Durch Reduktion von Äthylisocyanat mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180–190°, neben anderen Produkten (SABATIER, MAILHE, C. r. 144, 824; Bl. [4] 1, 616; A. ch. [8] 18, 98). Durch Reduktion von Äthylcarbylamin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 160–170°, neben etwas Propylamin und Dipropylamin (SA., M., C. r. 144, 956; Bl. [4] 1, 614; A. ch. [8] 18, 95). Durch Reduktion von N-Methyl-acetisoaldoxim  $CH_3 \cdot CH=N \cdot CH_3$  (Syst. No. 4190) in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam unter O.

Zusatz von Eisessig (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 79, 639). Bei 4–6-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Morphin mit 10–15 Tln. 20%iger alkoholischer Kalilauge auf 180° (SKR., WI.). — Flüssig. Kp: 34–35° (SKR., WI.).

Salze:  $C_3H_7N + HCl$ . Dünne Blätter mit rektangulärem Umriß (aus absolutem Alkohol + absolutem Äther) (WAGNER, Z. Kr. 43, 162). Polymorphieverhältnisse: WA. Zerfließlich (SKR., WI.; H.). F: 126–130° (H.); 133° (SKR., WI.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform, unlöslich in Äther (H.). —  $C_3H_7N + HBr$ . Rektanguläre Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt nach vorausgehender Sinterung bei 85–88° (WA.). Polymorphieverhältnisse: WA. Sehr zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther. —  $C_3H_7N + HI$ . Monoklin-prismatische Nadeln (aus absolutem Alkohol). D: 1,920. Zerfließlich. Schmilzt bei 67° (nach vorausgehender Sinterung). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther (WA.). — Saures Oxalat  $C_3H_7N + C_2H_2O_4$ . Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 154–155°. In Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich (SKR., WI.). —  $C_3H_7N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln. F: 179–180° (SKR., WI.). —  $2C_3H_7N + 2HCl + PtCl_4$ . Rhombisch-bipyramidale (LIPPITSCH, M. 10, 111; vgl. RIES, Z. Kr. 36, 333) Prismen. F: 207–208° (SKR., WI.). D<sup>15</sup>: 2,115 (LE BEL, C. r. 125, 353).

**Dimethyläthylamin**  $C_4H_{11}N = C_2H_5 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Dimethylamin und Äthyljodid (HENRY, C. 1902 II, 1403). Durch Erhitzen von Äthylamin mit Formaldehyd auf 120–160° (ESCHWEILER, B. 38, 881; vgl. KNORR, PSCHORR, B. 38, 3179). Bei der trocknen Destillation von Trimethyläthylammoniumchlorid, neben Methylchlorid, Trimethylamin und Äthylchlorid (COLLIE, SCHRYVER, Soc. 57, 768). Durch Destillation von Dimethyldiäthylammoniumhydroxyd, neben Äthylen (C., SCH., Soc. 57, 780; WAGNER, Z. Kr. 43, 172). Bei der Elektrolyse von Dimethyläthylphenylammoniumjodid in wäbr. Lösung an einer Bleikathode (EMMEERT, B. 42, 1509). Durch 6-stündiges Erhitzen von Methylthetabainonmethin (Syst. No. 4786) mit Natriumäthylatlösung auf 150–160° (KN., P.). — Kp: 28–30° (H.); 36–37° (WA.); 37,5° (korr.) (KOHN, MORGENSTERN, M. 28, 495).

Salze:  $C_4H_{11}N + HCl$ . Rhombische dünne Prismen (aus absolutem Alkohol) (WA.). Über weitere kristallographische Modifikationen vgl.: WA. Sehr zerfließlich. F: 221–222°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Aceton; unlöslich in Äther. —  $C_4H_{11}N + HBr$ . Rhombische Prismen (aus Alkohol). D: 1,386 (WA.). Über weitere kristallographische Modifikationen vgl. WA. Zerfließlich. Schmilzt bei 196–197° (nach starker Sinterung). Unlöslich in Äther, löslich in Aceton, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Wasser. —  $C_4H_{11}N + HI$ . Trigonale Nadeln (aus Alkohol). D: 1,697 (WA.). Über eine weitere kristallographische Modifikation vgl. WA. Zerfließlich. Schmilzt bei 108° bis 109° (nach vorausgehender Sinterung). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton; unlöslich in Äther. — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_4H_{11}N + HCl + AuCl_3$ . Krystal-

liert aus Wasser in farn- und moosartigen Gebilden, die bei ca. 220° schmelzen (KN., P.); sintert bei 207°, schmilzt bei 208–209°, beginnt bei 214° sich zu zersetzen (Ko., M.). Leicht löslich in heißem Wasser (KN., P.). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{SnCl}_4$ . Regulär. D<sup>17</sup>: 1,642 (RIES, Z. Kr. 36, 348). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Dimorph (aus Wasser): rhombisch-bipyramidal (D: 1,986) und regulär (labil) (R., Z. Kr. 36, 347). Platten (aus Wasser), Prismen (aus Wasser + Alkohol) (Ko., M.); Nadeln (aus Alkohol) (KN., P.). Zersetzt sich bei 215° (Ko., M.), gegen 240° (KN., P.). Sehr leicht löslich in Wasser (Ko., M.).

Trimethyläthylammoniumhydroxyd  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ . B. Das Jodid entsteht aus Trimethylamin und Äthyljodid (vgl. R. MÜLLER, A. 108, 1; LOSSEN, A. 181, 371; COLLIE, SCHRYVER, Soc. 57, 768; WAGNER, Z. Kr. 43, 181). Aus Äthylamin oder Methyläthylamin und Methyljodid (SKRAUP, WIEGMANN, M. 10, 107, 111; aus Dimethyläthylamin und Methyljodid (C., SCH., Soc. 57, 780). — Die freie Base zerfällt in der Hitze in Trimethylamin, Äthylen und Wasser (Lo., A. 181, 381; C., SCH., Soc. 57, 770). — Salze:  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{Cl}$ . Über kristallographische Modifikationen vgl.: WAGNER, Z. Kr. 43, 181. Stark zerfließlich; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform, fast unlöslich in Aceton, unlöslich in Äther (WA.). Bei der trocknen Destillation entstehen Methylchlorid, Äthylchlorid; Trimethylamin und Dimethyläthylamin (C., SCH.). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{Br}$ . Rhombisch-bipyramidale Krystalle (aus absolutem Alkohol). D: 1,443 (WA.). Über weitere kristallographische Modifikationen vgl. WA. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aceton und kaltem Chloroform, unlöslich in Äther. —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{I}$ . Rhombisch-bipyramidal. D: 1,654 (WA.). Über weitere kristallographische Modifikationen vgl. WA. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (SKRAUP, WIEGMANN, M. 10, 108). Sehr leicht löslich in Wasser und warmem absolutem Alkohol, schwer in Aceton, sehr wenig in Essigester und kaltem Chloroform, unlöslich in Äther (WA.). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{I} + 2\text{I}$ . Reguläre (LÜBCKE, A. 240, 90) Krystalle von bläulicher Farbe. F: 64° (R. MÜLLER, A. 108, 2). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{I} + 4\text{I}$ . Gelblichbraune, metallischgrün glänzende tetragonale (SCHABUS, A. 108, 3) Blättchen (R. M.). F: 26° (GEUTHER, A. 240, 70), 68° (R. M.; STRÖMHOLM, J. pr. [2] 67, 349). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{I} + 8\text{I}$ . Schwarzgrüne Krystalle (G.). F: 67° (STR.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{CuCl}_2$ . Bräunlichgelbe rhombisch-bipyramidale Nadeln (TOPSÖE, Z. Kr. 8, 280; J. 1883, 621; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 349). Zerfließlich. —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Hellgelbe tetragonale Nadeln (T.). Sehr wenig löslich. —  $2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Rhombische Prismen (T.). Zerfließlich. —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Monoklin-prismatische (pseudo-hexagonale) Nadeln (T.; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 372). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{Cl} + 2\text{HgCl}_2$ . Rhombisch-bipyramidale Tafeln (T.; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 388). —  $2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Reguläre Oktaeder (KLEIN, A. 181, 368; T.).

Diäthylamin  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ . B. Neben den anderen Äthylderivaten des Ammoniaks bei der Einw. von Ammoniak auf Äthylchlorid, Äthylbromid oder Äthyljodid (A. W. HOFMANN, A. 73, 91; J. 1861, 494; B. 3, 111), sowie auf Äthylnitrat (LEA, J. 1861, 493). Aus Äthylamin in wäsr. Lösung durch Einw. von Äthylbromid (HOF., A. 74, 161). — Beim Erhitzen von Acetyläthylamin mit Äthylalkohol (BAUBIGNY, C. r. 95, 646). Durch Einw. von Äthylalkohol auf Phospham  $\text{PN}_2\text{H}$  bei 225° unter Druck, neben Äthylamin (VIDAL, C. r. 112, 950; D. R. P. 64346; *Prod.* 3, 13). — Beim Köchen von schwefelsaurem p-Nitroso-diäthylanilin mit sehr verdünnter Natronlauge (KOPP, B. 8, 622). — Bei der elektrolytischen Reduktion von Aldehydammoniak bezw. von Triäthylidenimin (Syst. No. 3796) in 50%iger Schwefelsäure, neben viel Äthylamin und Ammoniak (KNUDSEN, B. 42, 4002). Durch elektrolytische Reduktion der Anhydroverbindung aus Acetaldehyd und Äthylamin in schwefelsaurer Lösung (KNU., D. R. P. 143197; C. 1903 II, 271; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148064; C. 1904 I, 134). Durch Reduktion von Acetaldoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 150° bis 180° als Hauptprodukt, neben Äthylamin und Triäthylamin (MAILHE, C. r. 140, 1692; *Bl.* [3] 33, 962; SABATIER, M., A. ch. [8] 16, 101). — Beim Faulen von Fischen (Hecht) (BOCKLICH bei BRIGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Teil [Berlin 1886], S. 56).

Darst. Man erhitzt Äthylchlorid mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100°; über die Trennung von den daneben entstehenden anderen Äthylderivaten des Ammoniaks s. bei Äthylamin (S. 88) (A. W. HOFMANN, B. 3, 111, 779; DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 345, 352). — Man löst 50 g Diäthylanilin in 148 g Salzsäure (D: 1,12) verdünnt mit 75 ccm Wasser, nitrosiert unter Kühlung mit einer Lösung von 32 g  $\text{NaNO}_2$  in 50 ccm Wasser, läßt die gebildete Lösung von salzaurem p-Nitroso-diäthylanilin langsam zu einer siedenden Lösung von 85 g  $\text{NaOH}$  in 2 Liter Wasser fließen, erhält dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunden im Sieden, und fängt das abgespaltene Diäthylamin in verdünnter Salzsäure auf (Ausbeute 75%) (NORRIS, KIMBERLY, Am. 20, 60). Man kocht 2,4-Dinitro-diäthylanilin (erhalten durch Nitrieren von Diäthylanilin) mit Kalilauge (D: 1,08) (VAN ROMBURGH, R. 2, 38). — Man erhitzt p-Toluolsulfonsäure-



diäthylamid (gewonnen aus p-Toluolsulfonsäureamid, Äthylbromid und wäBr.-alkoholischer Natronlauge bei 100° unter Druck) 2—3 Stunden mit Chlorsulfonsäure auf 130—150°, entfernt das abgespaltene p-Toluolsulfonsäurechlorid durch Fällen mit Wasser und erhitzt die wäBr. Lösung mit Alkali (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, *B.* 31, 3262). — Durch Verseifen von N,N-Diäthyl-oxamidssäure (hergestellt aus oxamidsaurem Natrium und äthylschwefelsaurem Natrium) mit verdünnter Schwefelsäure (H. BAUM, D. R. P. 77597; *Frdl.* 4, 29).

Aus einem Gemisch von Diäthylamin und Triäthylamin stellt man durch Behandlung der Hydrochloride mit  $KNO_3$  das Diäthylnitrosamin her, das mit Wasserdampf abdestilliert und darauf mit konz. Salzsäure in Diäthylamin zurückverwandelt wird (GEUTHER, *A.* 128, 152; HEINTZ, *A.* 138, 321; vgl. MEYER-JACOBSON, *Lehrb. d. org. Chem.* 2. Aufl. Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 345).

Trennung des Diäthylamins von Äthylamin, Triäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd, sowie von Ammoniak s. bei Äthylamin, S. 88.

Diäthylamin ist eine brennbare Flüssigkeit (A. W. HOFMANN, *A.* 74, 161). Erstarrt kristallinisch bei  $-50^\circ$  (HOF., *B.* 22, 705), bei  $-49,3^\circ$  (PICKERING, *Soc.* 63, 158; HOF., *B.* 22, 705).  $K_{p_{760}}$ :  $55,5^\circ$  (OUDEMANS, *R.* 1, 59);  $K_{p_{760}}$ :  $55,5-56^\circ$  (HOF., *B.* 22, 705).  $D_4^{20}$ : 0,7226,  $D_4^{25}$ : 0,7116;  $D_4^{30}$ : 0,7028 (PERKIN, *Soc.* 55, 691);  $D_4^{35}$ : 0,7108 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214);  $D_4^{40}$ : 0,7092 (GLADSTONE, *Soc.* 45, 246);  $D_4^{50}$ : 0,7050 (GL., *Soc.* 59, 293).  $D_4^{60}$ : 0,6685 (R. SCHIFF, *B.* 19, 565). Ausdehnungskoeffizient: Ou. — Diäthylamin ist in Wasser sehr leicht löslich (HOF., *A.* 74, 161); gegenseitige Löslichkeit von Diäthylamin und Wasser: LATTEY, *C.* 1905 II, 1015. Diäthylamin ist in flüssigem Schwefeldioxyd leicht mit gelber Farbe löslich (WALDEN, *B.* 32, 2864). —  $n_D^{20}$ : 1,3906 (GL., *Soc.* 59, 293);  $n_D^{25}$ : 1,3871 (GL., *Soc.* 45, 246);  $n_D^{30}$ : 1,38510;  $n_D^{35}$ : 1,38730;  $n_D^{40}$ : 1,39703 (BRÜHL). Molekularrefraktion und -dispersion: GL., *Soc.* 59, 295; BRÜHL. — Oberflächenspannung: I. TLAUBE, *B.* 42, 2186. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 388. — Bildungswärme: LEMOULT, *A. ch.* [8] 10, 415. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Diäthylamin bei konstantem Volumen: 724,2 Cal. (LEM.), bei konstantem Druck: 716,9 Cal. (A. MULLER, *Bl.* [2] 44, 609), 725,5 Cal. (LEM.); für dampfförmiges Diäthylamin bei konstantem Druck: 724,4 Cal. (M.), 734,50 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Kritische Temperatur: VINCENT, CHAPPUIS, *C. r.* 103, 379; *J.* 1886, 202. Kritischer Druck: VIN., CH.; SCHMIDT, *A.* 266, 288. — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 55, 692, 748. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3; MATHEWS, *C.* 1906 I, 224. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,26 \times 10^{-3}$  (BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 297; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 363). Über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens von der Temperatur s. BARTOLI, *G.* 15, 397. Über Salzbildung von Diäthylamin mit Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, 2,4-Dichlor-phenol, o-Nitrophenol und p-Nitrophenol in Äther bei tiefer Temperatur vgl. PETERS, *B.* 39, 2782; 40, 1478. Einw. von gasförmigem Ammoniak auf festes Diäthylammoniumchlorid: BIDER, *C. r.* 133, 239.

Diäthylamin zerfällt bei 1170° unter Bildung von viel Blausäure und Methan und starker Verkohlung (A. MULLER, *Bl.* [2] 45, 439). Wasserstoffsuperoxyd oxydiert zu  $\beta,\beta$ -Diäthylhydroxylamin (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 1009). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Diäthylamin die einem At.-Gew. Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumferricyanid oder Kaliumpermanganat einwirken, so entsteht reichlich Äthylamin (DE HAAS, *R.* 14, 179); Geschwindigkeit der Oxydation von Diäthylamin mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 269; vgl. VO., *A.* 345, 256, 257. Diäthylammoniumchlorid zersetzt sich bei hoher Temperatur unter Bildung von Äthylchlorid, Äthylen, Äthylamin und Ammoniak (A. W. HOFMANN, *J.* 1860, 343). Die Lösung von Diäthylammoniumchlorid gibt beim Vermischen mit Natriumhypochloritlösung Diäthylchloramin ( $C_2H_5)_2NCl$  (vgl. BERG, *A. ch.* [7] 3, 308, 320). Diäthylamin reagiert mit Schwefelchlorid  $SCl_2$  unter Bildung von N,N'-Thio-bis-[diäthylamin]  $[(C_2H_5)_2N]_2S$  (Syst. No. 381) (LENGFELD, STEIGLITZ, *B.* 28, 575; MICHAELIS, *B.* 28, 1016). Durch Schwefelsäureanhydrid entsteht ein Produkt, das beim Kochen mit Barytwasser N,N-Diäthylsulfamidssäure liefert (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1266). Aus Diäthylammoniumchlorid wird durch Einw. von Sulfurylchlorid N,N-Diäthylsulfamidssäurechlorid gebildet (BEREND, *A.* 222, 118, 134). Diäthylammoniumchlorid gibt mit einer konz. Lösung von Kaliumnitrit Diäthylnitrosamin (GEUTHER, *A.* 128, 152). Diäthylammoniumnitrat zerfällt bei 170° plötzlich unter Bildung von Diäthylnitrosamin (VAN ROMBURGH, *R.* 2, 95; 5, 249). Bei der Einw. von Phosphortrichlorid auf 2 Mol.-Gew. Diäthylamin entsteht Diäthylamin-N-äthylphosphin ( $C_2H_5)_2N \cdot PCl_2$  (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* 29, 711); ähnlich wirken Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid, Arsenchlorür, Borchlorid und Siliciumchlorid (M., Lu.). Mit 6 Mol.-Gew. Diäthylamin reagiert Phosphortrichlorid unter Bildung von  $[(C_2H_5)_2N]_3P$  (M., *A.* 326, 169). Diäthylamin fällt aus Cuprisalzen  $Cu(OH)_2$  und löst es im Überschuß nicht oder nur spurenweise (Unterschied von Äthylamin) (LEA, *J.* 1862, 331; TSCHUGAJEW, *B.* 40, 174). Bildet mit NESSLERS Reagens einen weißen kristallinen Niederschlag (CHARITSCHKOW, *Zh.* 39, 238; *C.* 1907 I, 1730). Über einige andere Reaktionen mit Metalloxyden und -salzen vgl. LEA.

— Diäthylamin gibt mit Pentamethylendibromid Diäthylpiperidiniumbromid (v. BRAUN, B. 41, 2160). Mit Formaldehyd in wäsr. Lösung entsteht Diäthylaminomethanol bezw. durch dessen weitere Einw. auf Diäthylamin das N.N.N'.N'-Tetraäthyl-methylendiamin (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 26, 203; 28, 370; B. 26 Ref., 934; 28 Ref., 852; Bl. [3] 18, 158). Aus Diäthylamin und Perchloraceton erhielt CH. CLOEZ, (*A. ch.* [6] 9, 217; vgl. dazu FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 237) eine bei 90° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Verbindung. Beim Erhitzen von essigsäurem Diäthylamin entsteht Essigsäure-diäthylamid (vgl. MUSSELIUS, C. 1900 I, 1071). Fettsäurechloride  $R \cdot COCl$  reagieren mit Diäthylamin unter Bildung der Fettsäure-diäthylamide  $R \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$  (vgl.: v. BRAUN, B. 36, 2287; HILDEBRANDT, A. Pth. 54, 129). Bei der Einw. von Kohlendioxyd im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch entsteht diäthylcarbamidsaures Diäthylamin (PETERS, B. 40, 1478); Bindung von CO, durch Diäthylamin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 434. Diäthylamin gibt bei kurzem Erwärmen mit Benzylchlorid Diäthylbenzylamin ( $C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (V. MEYER, B. 10, 310). Diäthylamin liefert mit 1.3.5-Tribrom-2-acetoxy-toluol in Benzol bei 40° 3.5-Dibrom-2-acetoxy-N.N-diäthyl-benzylamin, während in Benzol bei 100° oder ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur, unter gleichzeitiger Abspaltung des Acetyls, 3.5-Dibrom-2-oxy-N.N-diäthyl-benzylamin gebildet wird (AUWERS, A. 332, 229).

Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, C. 1901 II, 316; A. Pth. 54, 125.

Mikrochemische Reaktion zum Nachweis des Diäthylamins: BOLLAND, M. 29, 973.

— Prüfung auf Ammoniak und Bestimmung desselben: FRANÇOIS, C. r. 144, 857, 859. — Trennung des Diäthylamins von Äthylamin, Triäthylamin, Tetraäthylammoniumhydroxyd und von Ammoniak s. bei Äthylamin, S. 88.

Hydrate des Diäthylamins:  $2 C_2H_5N + H_2O$ . Erstarrt bei  $-18,93^\circ$  (PICKEERING, Soc. 63, 160). —  $C_2H_5N + H_2O$ . Dickes Öl. D<sup>20</sup>: 0,7544. Erstarrt im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 27, 454; B. 27 Ref., 579). —  $C_2H_5N + 8 H_2O$ . Erstarrt bei  $-6,96^\circ$  (PICK.).

Zink-bis-diäthylamid  $[(C_2H_5)_2N]_2Zn$ . B. Aus Diäthylamin und Zinkdiäthyl (FRANKLAND, J. 1857, 419).

Salze des Diäthylamins mit anorganischen Säuren:  $C_2H_5N + HCl = (C_2H_5)_2NH_2Cl$  (Diäthylammoniumchlorid). Blätter (aus Alkohol + Äther). Krystallographisches: WAGNER, Z. Kr. 43, 164. F:  $215-217^\circ$  (WALLACH, A. 214, 275),  $223,5^\circ$  (WAG.). Kp:  $320-330^\circ$  (WAL.). D<sup>20</sup>: 1,0475 (SCHIFF, MONSACCHI, Ph. Ch. 24, 514). Sehr leicht löslich in Wasser (PINNER, B. 16, 1650), leicht in Chloroform (BEHREND, A. 222, 119) und Alkohol (WAG.), ziemlich schwer in absolutem Alkohol (PIN.), sehr wenig in Aceton (WAG.), unlöslich in Äther (WAG.). Elektrische Leitfähigkeit in wäsr. Alkohol: WALKER, HAMBLY, Soc. 71, 61; in verflüssigtem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, Am. Soc. 27, 200; Leitvermögen und Molekulargewicht in verflüssigtem Schwefeldioxyd (WALDEN, CENTNERSZWER, Ph. Ch. 39, 527, 577).

—  $C_2H_5N + HBr$ . Blättchen. Über kristallographische Modifikationen vgl. WAGNER, Z. Kr. 43, 164. F:  $213,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform und Methylalkohol, leicht in Alkohol, mäßig in Aceton, unlöslich in Äther. —  $C_2H_5N + HBr + Br$ . B. Aus Diäthylamin durch Brom in ätherischer Lösung oder aus dem Hydrobromid durch Brom (NORRIS, KIMBERLY, Am. 20, 61). Rotgelbe Nadeln. — Verbindung von Diäthylammoniumbromid mit Thioharnstoff.  $C_2H_5N + HBr + 3CH_4N_2S$ . F:  $133-134^\circ$  (REYNOLDS, Soc. 59, 389). —  $C_2H_5N + HI$ . Rhombisch-bipyramidale Prismen (aus Wasser); D: 1,758 (WAGNER, Z. Kr. 43, 165). Über weitere kristallographische Modifikationen vgl. WAGNER. F:  $172^\circ$  (WAG.),  $168-170^\circ$  (Gelbfärbung) (FLÜRSCHHEIM, J. pr. [2] 68, 349). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol (FL.), Chloroform, Aceton und Methylacetat (WAG.), sehr wenig in warmem Äthylacetat (WAG.), unlöslich in Benzol und Äther (FL.). —  $2 C_2H_5N + H_2S$ . B. Durch direkte Vereinigung von Schwefelwasserstoff und Diäthylamin in Barometerröhren (ISAMBERT, C. r. 96, 709; J. 1863, 81). Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Diäthylamin in absolutem Äther bei  $-70^\circ$  (PETERS, B. 40, 1479, 1481). Krystallpulver. Zersetzt sich zwischen  $-5^\circ$  und  $0^\circ$  (P.). Dampftension: I. —  $2 C_2H_5N + H_2W_4O_{11} + 3 H_2O$ . Hellgelbe abgestumpfte Oktaeder und Prismen (aus Wasser). Schmilzt beim Erhitzen zu einer blauen viscösen Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser (EKELEY, Am. Soc. 31, 665). — Uranat. Hellorangefarbener gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, Am. 10, 220). —  $C_2H_5N + HNO_3$ . Hygroskopische Nadeln und Prismen (aus absolutem Alkohol). F:  $99-100^\circ$  (FRANCHIMONT, R. 2, 339). Liefert beim Erhitzen auf  $170^\circ$  Diäthylnitrosamin (VAN ROMBURGH, R. 2, 95; 5, 249).

Salze des Diäthylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters (soweit sie in diesem Handbuch an früherer Stelle als Diäthylamin abgehandelt sind); Hydrocyanid  $C_2H_5N + HCN$  (Diäthylammoniumcyanid). B. Aus Diäthylamin und Blausäure in Äther bei  $-70^\circ$  (PETERS, B. 39, 2783). Weiß, körnig. Zersetzt sich zwischen  $-20^\circ$  und  $-30^\circ$ . Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Aceton und Toluol. — Saures Oxalat  $C_2H_5N + C_2H_2O_4$ . Lange Nadeln (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23,

342); rechtwinklige Tafeln (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [3] 35, 1192). F: 220° (MOU., LA.). Ziemlich löslich in Wasser (DU., BUL.). — Verbindung von Diäthylamin mit Nitromalonsäurediäthylester  $C_4H_{11}N + O_2N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 123° (BATTAGLIA, G. 38 I, 359). — Verbindung von Diäthylamin mit  $\alpha, \gamma$ -Dicarboxyglutacinsäure-tetraäthylester  $C_4H_{11}N + (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Äther) (RUHMANN, HEMMY, *B.* 30, 2025; GUTHZEIT, WEISS, SCHÄFER, *J. pr.* [2] 80, 434). F: 131–132° (GUT., W., SCH.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform; löslich auch in wenig Wasser (GUT., W., SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt (RUH., HE.). —  $C_4H_{11}N + HOCN$  (Diäthylammoniumcyanat). Weiß. Zerfließlich. Schmilzt bei 30–32° unter Umlagerung in N,N-Diäthyl-harnstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur findet diese Umlagerung in einigen Stunden statt (MICHAEL, HIBBERT, *A.* 364, 138). — Rhodanwasserstoffsäures Diäthylamin (vgl. SALKOWSKI, *B.* 26, 2506; WALLACH, *B.* 32, 1874). Zerfließliche Krystalle. F: 169–170° (SPICA, CARRARA, *G.* 21 I, 423). Löslich in Wasser und Alkohol (SP., C.). Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° nur zum kleinen Teil in N,N-Diäthyl-thioharnstoff über (SAL.). — Verbindung von Diäthylamin mit Oxalessigsäurediäthylester  $C_4H_{11}N + C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystalle. F: 109°. Kann monatelang unverändert aufbewahrt werden. Geht in siedender alkoholischer Lösung leicht in die Diäthylaminverbindung des Oxalcitronensäurelactontriäthylesters (Syst. No. 2622) über (W. WISLICIENUS, BECKH, *A.* 295, 355).

Additionelle Verbindungen aus Diäthylamin (bzw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw.:  $C_4H_{11}N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Prismen. Rhombisch(bisphenoidisch?) (TOPSÖE, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 73 II, 101; *J.* 1883, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 447). D: 2,436. —  $C_4H_{11}N + HgCl_2$ . Nadeln (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* 57, 96). —  $C_4H_{11}N + HCl + HgCl_2$ . Prismen. Rhombisch(pseudotetragonal) (TO., *J.* 1883, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 371; s. auch STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 66, 471). —  $C_4H_{11}N + HCl + 3 HgCl_2$ . Zur Zusammensetzung vgl. STR., *B.* 31, 2292; *J. pr.* [2] 66, 471. Dimorph; die eine ( $\alpha$ -) Modifikation ist monoklin-prismatisch (pseudo-hexagonal), die andere ( $\beta$ -) anscheinend auch monoklin (TO., *J.* 1883, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 382, 391). —  $C_4H_{11}N + HCl + 6 HgCl_2 + H_2O$ . Zur Zusammensetzung vgl. STR., *J. pr.* [2] 66, 466, 469. Trigonale Krystalle (TO., *J.* 1883, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 393). Liefert, mit Äther behandelt, zuerst  $(C_2H_5)_2NH + HCl + 3 HgCl_2$ , dann  $(C_2H_5)_3N + HCl + HgCl_2$  (STR.). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + TiCl_3$ . Krystalle. F: 112° (R. J. MEYER, *Z. a. Ch.* 24, 350). —  $2 C_4H_{11}N + H_2SO_4 + Th(SO_4)_2 + 4 H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser (KOLB, *Z. a. Ch.* 60, 129). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HNO_3 + Th(NO_3)_4 + 4 H_2O$ . Hygroskopische Krystalle (aus Äther + Alkohol). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOLB, *Z. a. Ch.* 60, 123). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + SnCl_4$ . Monokline Prismen (aus schwach salzsaurer Lösung). D<sub>20</sub>: 1,680 (RIES, *Z. Kr.* 39, 56). Über eine zweite Modifikation vgl. RIES. —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + PbCl_4$  (R. J. MEYER, *Best, Z. a. Ch.* 22, 191). —  $C_4H_{11}N + HCl + SbCl_3$ . Nadeln. Wird an feuchter Luft allmählich trübe. Leicht löslich in Alkohol und Äther (EPHRAIM, WEINBERG, *B.* 42, 4455). —  $C_4H_{11}N + HBr + SbBr_3$ . Gelbliche Kryställchen. Zerfließlich und unbeständig (EPH., W.). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HBr + SbBr_3$ . Tiefschwarzes, in dünnen Splintern rotviolett durchscheinendes Salz, das unter dem Mikroskop bei abgeblendetem Licht stark glänzt; wird bei langem Liegen an der Luft violett. Leicht löslich in Alkohol; schwer in Äther. Wird durch Wasser zersetzt (EPH., W.). —  $C_4H_{11}N + HCl + SbCl_3$ . Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther. Bei wiederholtem Erhitzen mit Alkohol tritt Aldehydgeruch auf (EPH., W.). —  $C_4H_{11}N + HBr + SbBr_3$ . Rechtwinklige Krystalle; in dünner Schicht granatrot, in dicker schwarz. Sehr unbeständig. Gibt leicht Brom ab und verliert dabei seine Farbe (EPH., W.). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + MoOCl_3$ . Grüne Krystalle (NORDENSKJÖLD, *B.* 34, 1574). —  $C_4H_{11}N + HCl + FeCl_3$ . Grünlichgelbe Säulen. F: 128°. Sehr leicht löslich (SCHOLTZ, *Ar.* 247, 537). —  $3 C_4H_{11}N + 3 HNO_3 + Co(NO_3)_2$ . Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in Essigsäure (CUNNINGHAM, PERKIN, *Soc.* 95, 1565). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + RuCl_4$ . Braungüne Blättchen (GUTHIER, ZWICKER, *B.* 40, 693). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HBr + RuBr_4$  (GU., Z.). —  $2 C_4H_{11}N + PdCl_2$ . Grüne Krystalle (GU., KRELL, *B.* 39, 1298). —  $2 C_4H_{11}N + PdBr_2$ . Grünliche Nadeln (GU., KB.). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + IrCl_3$ . Rote rhombische (LENK, *Ph. Ch.* 69, 310) Platten (aus 10%iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absolutem Alkohol (GU., LINDNER, *Ph. Ch.* 69, 310; vgl. GU., RIESS, *B.* 42, 4772). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HBr + IrBr_3$ . Dunkelblaue monokline (LENK, *B.* 42, 4775) Prismen (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure. Ist gegen Belichtung empfindlich (GU., RI., *B.* 42, 4775). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCN + Pt(CN)_2$ . Triklin-pinakoidale (pseudo-hexagonale) Krystalle (SCHOLZ, *M.* 1, 902; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 352). —  $C_4H_{11}N + C_2H_5 + PtCl_2$  (GRIESS, MARTIUS, *A.* 120, 326). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + PtCl_2$ . Orangerote (A. W. HOFMANN, *A.* 74, 161) monoklin-prismatische (MÜLLER, *A.* 91, 40; SCHABUS, *J.* 1855, 540; TOPSÖE, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 73 II, 102; *J.* 1883, 619; RIES, *Z. Kr.* 36,

333) Krystalle. D: 2,03 (LE BEL, *C. r.* 125, 352). Über eine zweite Modifikation vgl. RIES, *Z. Kr.* 39, 55. —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PtBr}_2$ . Carmoisinrote monoklin-prismatische Krystalle (TORSÖE, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 73 II, 104; *J.* 1863, 619; LENK, *B.* 42, 4247; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 507). Erweicht bei ca. 246°; F: 251–252° (Zers.) (GUTHRIE, BAURIEDER, *B.* 42, 4247). —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} + 2\text{HSCN} + \text{Pt(SCN)}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Citronengelbe Blättchen oder Prismen. Schmilzt bei 58–58,5° und nach dem Entwässern bei 79–80°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (GUARESCHI, *C.* 1891 II, 620).

Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3 = \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$  (?). B. Bei mehrwöchigem Stehen von salzsaurem Formiminoäthyläther mit einer alkoholischen Lösung von Diäthylamin, neben N,N-Diäthyl-formamidin und Ammoniak (PINNER, *B.* 16, 1650; 17, 180). —  $2\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Prismen (aus Wasser). F: 153°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

**Methyldiäthylamin**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$ . B. Bei der trocknen Destillation von Dimethyldiäthylammoniumchlorid, neben Methylchlorid, etwas Dimethyläthylamin und Äthylchlorid (V. MEYER, LECCO, *A.* 180, 184; LOSSEN, *A.* 181, 379). Durch Destillation von Methyltriäthylammoniumhydroxyd, neben Äthylen (LOSSEN; COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 779). Aus Diäthylamin und überschüssigem methylschwefelsaurem Kalium in Wasser bei 100° (PASSON, *B.* 24, 1681). Bei 40-stündigem Erhitzen von Methylamin mit überschüssigem äthylschwefelsaurem Kalium im zugeschmolzenen Rohr auf 70–80° (PASS.). Bei der Elektrolyse von Methyldiäthylphenylammoniumjodid in wäßr. Lösung an einer Bleikathode (EMMERT, *B.* 42, 1509). — Flüssig. Kp: 63–65° (P.), 66–67° (korr.) (C., SCH.). Leicht löslich in Wasser (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,7 \times 10^{-4}$  (BRÉDIG, *Ph. Ch.* 13, 299).

Salze:  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} + \text{HCl}$ . Große, sehr zerfließliche, farnartig gezeichnete Blätter (P.). Nadeln (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 175). F: 178,5° (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mäßig in Aceton, unlöslich in Äther (W.). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} + \text{HBr}$ . Rhombische Nadeln (aus Alkohol) (W.); über eine weitere kristallographische Modifikation vgl. W. F: 169°. Sehr zerfließlich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Aceton, unlöslich in Äther. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} + \text{HI}$ . Hexagonale (?) zerfließliche Krystalle (aus Alkohol + Essigester + absolutem Äther) (W.). F: 115–118°. D: ca. 1,520. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, mäßig in Essigester, unlöslich in Äther. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Kurze gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (P.). —  $2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$  (V. M., LE.; Lo.). Krystallisiert in drei Modifikationen, zwei monoklin-prismatischen, von denen die eine das spezifische Gewicht: 1,968 besitzt, und einer regulären (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476; RIES, *Z. Kr.* 36, 348; 39, 62).

**Dimethyldiäthylammoniumhydroxyd**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ . B. Das Jodid entsteht sowohl aus Diäthylamin und Methyljodid, wie aus Dimethylamin und Äthyljodid (V. MEYER, LECCO, *A.* 180, 177, 180). — Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Dimethyläthylamin und Äthylen (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 780). — Salze:  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cl}$ . Krystalle, die an der Luft fast augenblicklich zerfließen (M., LE.). Über kristallographische Modifikationen vgl. WAGNER, *Z. Kr.* 43, 185. Sehr leicht löslich in Alkohol (M., LE.), in Methylalkohol, Methylacetat und Chloroform (W.), sehr wenig in Aceton, unlöslich in Äther (W.). Zerfällt bei der trocknen Destillation größtenteils in Methyldiäthylamin und Methylchlorid, zum kleinen Teil in Dimethyläthylamin und Äthylchlorid (M., LE.; LOSSEN, *A.* 181, 380). —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Br}$ . Rhombische Tafeln (aus absolutem Alkohol); geht beim Erwärmen in eine reguläre Modifikation über (W.). Zerfließlich. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Chloroform, sehr wenig in Aceton, unlöslich in Äther und Essigester. —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{I}$ . Rhombisch(bipyramidale) Tafeln (aus kaltem Alkohol); D: 1,544 (W.). Geht beim Erwärmen in eine reguläre Modifikation über. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, leicht in Äthylalkohol, mäßig in Aceton, unlöslich in Äther. — Pikrats. Syst. No. 523. —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Tetragonal (TORSÖE, *J.* 1863, 620). —  $2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Prismen. Rhombisch-bipyramidal (T.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 350). —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Nadeln. Rhombisch (?) pseudo-hexagonal (T.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 372). —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cl} + 2\text{HgCl}_2$ . Rhombisch-bipyramidale Nadeln (T., vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 388). —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cl} + 6\text{HgCl}_2$ . Zur Zusammensetzung vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 382. Trigonale Krystalle (T.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 395). —  $2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Rotgelbe ditetragonal-bipyramidale Krystalle (GROTH, BODEWIG, *A.* 180, 186; KLEIN, *A.* 181, 369; TORSÖE, *J.* 1863, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 527). D: 1,793 (LE BEL, vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 527). Über weitere kristallographische Modifikationen vgl. RIES in *Groth, Ch. Kr.* 1, 479. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,025 Tle. (M., LE., *A.* 180, 186).

**Triäthylamin**  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ . B. Neben den anderen Äthylderivaten des Ammoniaks bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf Äthylchlorid, Äthylbromid oder Äthyljodid (A. W. HOFMANN

A. 73, 91; J. 1861, 494; B. 3, 111), sowie auf Äthylnitrat (LEA, J. 1861, 493; 1862, 331). Aus Diäthylamin in konz. wäBr. Lösung und Äthylbromid (A. W. Ho., A. 74, 162). Neben Äthylen durch Destillation des beim Abdampfen einer wäBr. Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxyd bleibenden Rückstandes (A. W. Ho., A. 78, 267).

*Darat.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak mit 1 Mol.-Gew. Äthylchlorid im geschlossenen Gefäß auf 100° und wiederholte Äthylierung des entstandenen Basengemisches auf die gleiche Weise (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 345, 352).

Ein Gemisch von Diäthylamin und Triäthylamin behandelt man in Form der Hydrochloride mit  $NaNO_2$ ; man destilliert mit Wasserdampf das gebildete Diäthylnitrosamin ab, macht dann den Rückstand, der nur salzsaures Triäthylamin enthält, alkalisch und destilliert darauf das freie Triäthylamin ab (HEINTZ, A. 138, 321; vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chem. 2. Aufl. Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 345).

Trennung des Triäthylamins von Äthylamin, Diäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd, sowie von Ammoniak s. bei Äthylamin, S. 88.

Triäthylamin ist ein ammoniakalisch riechendes Öl (LEA, J. 1862, 332). Bleibt bei -75° und 10 mm Druck flüssig (A. W. HOFMANN, B. 22, 705).  $Kp_{760,5}$ : 89-89,5° (BRÜHL, A. 200, 186);  $Kp_{760,5}$ : 88,8-89° (R. SCHIFF, B. 19, 566);  $Kp_{760,5}$ : 89-90° (A. W. Ho., B. 22, 705).  $D_4^{20}$ : 0,7426;  $D_4^{25}$ : 0,7372;  $D_4^{30}$ : 0,7331;  $D_4^{35}$ : 0,7294;  $D_4^{40}$ : 0,7257 (PERKIN, Soc. 55, 692);  $D_4^{45}$ : 0,735 (A. W. Ho., B. 22, 705);  $D_4^{50}$ : 0,7317 (GLADSTONE, Soc. 45, 246);  $D_4^{55}$ : 0,7277 (Br., A. 200, 186; Ph. Ch. 16, 216);  $D_4^{60}$ : 0,7280 (GL., Soc. 59, 293);  $D_4^{65}$ : 0,6621 (R. SCH., B. 19, 566). — Gegenseitige Löslichkeit von Triäthylamin und Wasser: ROTHMUND, Ph. Ch. 26, 459. Die Temperatur, unterhalb welcher Triäthylamin mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist (untere kritische Lösungstemp. für Wasser), liegt bei 18,7° (Ro., Ph. Ch. 26, 461; TSAKALOTOS, Ph. Ch. 68, 36). Veränderung der kritischen Lösungstemp. für Wasser durch Zusätze: TIMMERMAN, Ph. Ch. 58, 197. Dampfdrucke des Triäthylamins und seiner Mischungen mit Wasser: LATTEY, Soc. 91, 1959. Viscosität der wäBr. Triäthylaminlösung: TSAK., C. r. 148, 1325; Ph. Ch. 68, 36. Verteilung des Triäthylamins zwischen Wasser und Amylalkohol: HERZ, H. FISCHER, B. 37, 4751. —  $n_D^{20}$ : 1,4067 (GL., Soc. 59, 293);  $n_D^{25}$ : 1,39804;  $n_D^{30}$ : 1,40032;  $n_D^{35}$ : 1,41092 (Br., A. 200, 186; Ph. Ch. 16, 216);  $n_D^{40}$ : 1,4005 (GL., Soc. 45, 246). Molekularrefraktion und -dispersion: GL., Soc. 59, 295; BRÜHL, Lichtabsorption: LEY, ULRICH, B. 42, 3448. — Oberflächenspannung: LATTEY, Soc. 91, 1972. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, Ph. Ch. 66, 387. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Triäthylamin bei konstantem Volumen: 1038,3 Cal. (MULLER, Bl. [2] 44, 609), 1038,8 Cal. (LEMOULT, C. r. 143, 748; A. ch. [8] 10, 419), bei konstantem Druck: 1040,7 Cal. (LEMOULT), für gasförmiges Triäthylamin bei konstantem Druck: 1047,1 Cal. (MULLER), 1052,38 Cal. (THOMSEN, Ph. Ch. 52, 348), Bildungswärme: THOMSEN; LEMOULT. Kritische Temperatur: PAWLEWSKI, B. 16, 2633; VINCENT, CHAPPUIS, J. 1886, 202. Kritischer Druck: VINC., CHAP. — Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 55, 692, 748. Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 9, 94. — Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $6,4 \times 10^{-4}$  (BREIDIG, Ph. Ch. 13, 298; vgl. auch OSTWALD, J. pr. [2] 33, 364). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei verschiedenen Temperaturen: HANTZSCH, SEBALD, Ph. Ch. 30, 298. Berechnung der „wahren“ Dissoziationskonstante: MOORE, Soc. 91, 1379. Verteilung von HCl zwischen Triäthylamin und Anilin: GOLDSCHMIDT, SALCHER, Ph. Ch. 29, 110. Über Salzbildung von Triäthylamin mit  $H_2S$  und HCN in Äther bei 70° vgl. PETERS, B. 39, 2784; 40, 1478. Salzbildung des Triäthylamins mit Enolen und Verwendung als Reagens zur Unterscheidung zwischen Enol- und Keto-Verbindungen: MICHAEL, SMITH, A. 363, 36.

Triäthylamin zerfällt bei 1270° unter Bildung von viel HCN und  $CH_4$  und unter starker Verkohlung (A. MULLER, Bl. [2] 45, 439). — Wird von Wasserstoffsuperoxyd zu Triäthylaminoxyd ( $C_2H_5)_3NO$  oxydiert (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 1006). Triäthylamin ist durch Permanganat leicht oxydierbar (VORLÄNDER, A. 345, 256, 257); Geschwindigkeit der Oxydation durch  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VOEL., BLAU, WALLIS, A. 345, 272. — Einw. von Brom auf Triäthylamin: NORRIS, Am. 20, 53, 61. Das Hydrochlorid des Triäthylamins zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Äthylchlorid und Diäthylamin (A. W. HOFMANN, J. 1860,

343). Triäthylamin vereinigt sich mit Schwefelsäureanhydrid zu  $(C_2H_5)_3N \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ SO_2 \end{smallmatrix}$  (?) (s. S. 101)

(BEILSTEIN, WIEGAND, B. 16, 1267). Beim starken Einkochen des salzsauren Triäthylamins mit Kaliumnitritlösung wird das Triäthylamin unter Bildung von wenig Diäthylnitrosamin zerstört (GEUTHER, Z. 1865, 121; 1866, 513). — Triäthylamin fällt aus Cuprisalzen  $Cu(OH)_2$  und löst es im Überschuß nicht (TSCHUGAJEW, B. 40, 174). Über die Fällung verschiedener Metallsalzlösungen durch Triäthylamin vgl. LEA, J. 1862, 332.

Triäthylamin vereinigt sich bei 100° mit Äthyljodid (in Aceton- oder Benzol-Lösung) rasch zu Tetraäthylammoniumjodid (vgl. A. W. HOFMANN, A. 78, 257), mit Äthylbromid langsamer zu Tetraäthylammoniumbromid, während Äthylchlorid nicht addiert wird (MEN-SCHUTKIN, Ph. Ch. 5, 592); Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur auf die Geschwindigkeit

keit der Reaktion mit Äthyljodid und Äthylbromid: VON HEMPTINNE, BEKAERT, *Ph. Ch.* **26**, 225. Isopropyljodid reagiert mit Triäthylamin bei 100° unter Bildung von Propylen und Triäthylammoniumjodid; geht die Reaktion in Alkohol vor sich, so bildet sich daneben auch noch Äthylisopropyläther (REBOUL, *C. r.* **93**, 69; *J.* **1881**, 408). In analoger Weise liefert Tertiärbutylbromid mit Triäthylamin bei 100° Isobutylen und Triäthylammoniumbromid, in alkoholischer Lösung daneben auch noch Äthyltertiärbutyläther (REB., *C. r.* **93**, 70; *J.* **1881**, 408). Mit  $\alpha$ -Brom-propylen  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CHBr}$  und ebenso mit  $\beta$ -Brom-propylen  $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}:\text{CH}_2$  reagiert Triäthylamin unter Bildung von Allylen und von Triäthylammoniumbromid; mit  $\gamma$ -Brom-propylen (Allylbromid) dagegen verbindet sich Triäthylamin zu Triäthylallylammoniumbromid (REB., *C. r.* **92**, 1422; *J.* **1881**, 408). Mit o-Xylylendibromid entsteht in Alkohol bei 100° das diquartäre Bromid  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}]_2$  (PARTHELL, SCHUMACHER, *B.* **31**, 593). — Bei der Einw. von organischen Säurechloriden auf Triäthylamin entstehen keine Additionsprodukte, vielmehr wird dem Säurechlorid HCl zur Bildung von salzsaurem Triäthylamin entzogen (WEDEKIND, *A.* **318**, 99). Aus Isobutyrylchlorid entsteht hierbei Tetramethyleyclobutandion  $(\text{CH}_3)_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$  (Syst. No. 667) und eine Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$  (S. 102); aus Phenylchloracetylchlorid entsteht eine Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ONCl}$  (s. bei Phenylchloracetylchlorid, Syst. No. 941) (WEDEKIND, MILLER, *B.* **42**, 1272).

Mikrochemische Reaktionen des Triäthylamins: BOLLAND, *M.* **29**, 973. — Prüfung auf  $\text{NH}_3$  und Bestimmung desselben: FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 857. — Trennung von Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. S. 88.

Hydrate des Triäthylamins:  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Flüssigkeit.  $D^{20}_4$ : 0,7295. Sehr wenig löslich in Wasser (HENRY, *Bull. de l'Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 456; *B.* **27** Ref., 579; vgl. auch GUTHRIE, *J.* **1884**, 133). —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Erstarrungspunkt:  $-19,2^\circ$  (PICKERING, *Soc.* **63**, 164).

Salze des Triäthylamins mit anorganischen Säuren:  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{HCl} = (\text{C}_6\text{H}_{15})_3\text{NHCl}$  (Triäthylammoniumchlorid). Dihexagonal- (oder hexagonal-)pyramidale (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 176; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 192) Krystalle (aus Alkohol). Sublimiert von  $245^\circ$  an, schmilzt bei  $253\text{--}254^\circ$  (WAG.).  $D$ : 1,073 (WAG.);  $D^{20}_4$ : 1,06885 (H. SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* **24**, 516). 1 Tl. Wasser löst bei  $25\text{--}30^\circ$  ca. 1,5 Tle. Salz (H. SCHIFF, MONS.). Dichte und Ausdehnung der wäßr. Lösungen: H. SCHIFF, MONS. Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (WAG.); sehr wenig löslich in Benzol (H. SCHIFF, MONS.). Leitfähigkeit und Molekulargewicht in verflüssigten Halogenwasserstoffen und in verflüssigtem Schwefelwasserstoff: STEELE, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 156; in verflüssigtem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 527, 577. —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{HBr}$ . Dihexagonal- (oder hexagonal-)pyramidale Krystalle (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 177; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 192). Sublimiert von  $225^\circ$  ab, sintert von  $242^\circ$  ab, schmilzt bei  $248^\circ$  (WAG.);  $F$ :  $248\text{--}250^\circ$  (ZERS.) (GARZINO, *J.* **1889**, 1327).  $D$ : 1,322 (WAG.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (GARZ.); löslich in Chloroform (WAG.). Überführungszahl des Kations in verflüssigtem Bromwasserstoff: STEELE, *C.* **1905** **1**, 654. — Verbindungen von Triäthylammoniumbromid mit Thioharnstoff:  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{HBr} + 2 \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ . Kleine Prismen (aus Alkohol) (REYNOLDS, *Soc.* **59**, 391). —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{HBr} + 3 \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ . Krystalle (REY., *Soc.* **59**, 390). —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{HI}$ . Hexagonale Prismen.  $F$ :  $181^\circ$ .  $D$ : 1,456; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 178). —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{HI} + \text{I}_2$ . Öl. (NORRIS, FRANKLIN, *Am.* **21**, 505). —  $2 \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{H}_2\text{S}$ . *B.* Aus Triäthylamin und  $\text{H}_2\text{S}$  in Äther bei  $-70^\circ$  (PETERS, *B.* **40**, 1479, 1481). Zersetzt sich zwischen  $-55^\circ$  und  $-45^\circ$ . Verbindung von Triäthylamin mit Schwefelsäureanhydrid,

„Anhydrotriäthylsulfamidsäure“  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS} = (\text{C}_6\text{H}_{15})_3\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{O} \end{smallmatrix} > (?)$ . *B.* Aus Triäthylamin und  $\text{SO}_3$  (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **16**, 1267). Tafeln (aus Aceton).  $F$ :  $91,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Äther. Reagiert neutral. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Triäthylamin und Schwefelsäure. — Uranat. Gelblichbrauner, gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* **10**, 221). —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{HNO}_3$ . Krystalle (aus absol. Alkohol).  $F$ :  $98\text{--}99^\circ$ . Hygroskopisch (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 339).

Salze des Triäthylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters (soweit sie in diesem Handbuch an früherer Stelle als Triäthylamin abgehandelt sind): Hydrocyanid  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{HCN}$  (Triäthylammoniumcyanid). *B.* Aus Triäthylamin und Blausäure in Äther bei  $-70^\circ$  (PETERS, *B.* **39**, 2784). Nadeln. Zersetzt sich zwischen  $-40^\circ$  und  $-50^\circ$ . — Acetat  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + 4 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Dickes Öl. Siedet unter Dissoziation bei  $162^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (GARDNER, *B.* **23**, 1539). — Saures Oxalat  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Rhombische Blättchen (LOSCHMIDT, *J.* **1865**, 375). — Cyanat. Weiß, kristallinisch. Ziemlich beständig (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **864**, 140). — Verbindung

von Triäthylamin mit Acetondioxalsäurediäthylester (vgl. Bd. III, S. 860)  $C_6H_{15}N + C_{11}H_{14}O_7$ . Gelbes Öl (MICHAEL, SMITH, A. 363, 54).

Additionelle Verbindungen aus Triäthylamin (bzw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw.:  $2 C_6H_{15}N + 2 HCl + CuCl_2$ . Monoklin-prismatische, bräunlichgelbe Tafeln (TOPSÖE, Z. Kr. 8, 266; J. 1883, 620; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 347). —  $C_6H_{15}N + HCN + AgCN$ . B. Man schüttelt eine Lösung von Triäthylammoniumchlorid in absol. Methylalkohol mit  $AgCN$  bei  $-10^\circ$ , filtriert und fällt mit Äther (MICHAEL, HIBBERT, A. 364, 75). Weiße verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei Zimmertemperatur bald unter Bildung von Silbercyanid. —  $C_6H_{15}N + HCl + AuCl_3$ . Hellgelbe monokline Krystalle (TOPSÖE, Sitzungsberichte d. K. Akademie d. Wissensch. Wien 73 II, 107; Z. Kr. 8, 266; J. 1883, 619; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 448). Schmilzt unter  $100^\circ$ . D: 2,197. Schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $2 C_6H_{15}N + 2 HCl + HgCl_2$ . Hexagonale Krystalle (TOPSÖE, Z. Kr. 8, 267; J. 1883, 620; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 348). Zerfließlich; löslich in wenig Wasser, wird durch viel Wasser zersetzt. — Verbindung von Triäthylamin mit Quecksilbernitrform (vgl. Bd. I, S. 79)  $C_6H_{15}N + Hg(CO_2N_3)_2$ . Gelbe Nadeln (LEY, B. 38, 975). —  $C_6H_{15}N + HCl + 2 HgCl_2$ . Monoklin-prismatische Nadeln (TOPSÖE, Z. Kr. 8, 267; J. 1883, 620; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 387). Schwer löslich in kaltem Wasser, zersetzt sich mit heißem Wasser. —  $C_6H_{15}N + HCl + 6 HgCl_2$ . Zur Zusammensetzung vgl. STRÖMHOLM, J. pr. [2] 66, 471. Trigonale Krystalle (TOPSÖE, Z. Kr. 8, 268; J. 1883, 620; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 394). Geht beim Behandeln mit Äther in das Salz  $C_6H_{15}N + HCl + 2 HgCl_2$  über (STR.). —  $2 C_6H_{15}N + 2 HCl + CeCl_3$ . B. Aus Triäthylammoniumchlorid und einer Lösung von Cerdioxydhydrat in methylalkoholischer Salzsäure (KOPPEL, Z. a. Ch. 18, 309). Krystalle (aus Alkohol). Wird durch Wasser unter Chlorentwickelung zersetzt. —  $2 C_6H_{15}N + 2 HBr + SnBr_4$ . Hellgelbe rhomben-förmige Platten (COOK, Am. 22, 445). —  $C_6H_{15}N + HI + BiI_3$ . Scharlachrote kurze Prismen (KRAUT, A. 210, 317). —  $2 C_6H_{15}N + 2 HCl + MoOCl_4$ . Grün (NORDENSKJÖLD, B. 34, 1574). —  $2 C_6H_{15}N + 4 HCN + Fe(CN)_6$ . Farblose Blättchen. Wird an der Luft blau (E. FISCHER, A. 190, 186). —  $C_6H_{15}N + HCl + FeCl_3$ . Grünliche, sehr hygroskopische Nadeln (SCHOLTZ, Ar. 247, 538). —  $2 C_6H_{15}N + 2 HCl + IrCl_4$ . Dunkelrote rhombische (LENK) Krystalle (aus 10%iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absolutem Alkohol (GUTBIER, LINDNER, Ph. Ch. 69, 310). —  $2 C_6H_{15}N + 2 HBr + IrBr_4$ . Dunkelblauschwarze Platten (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser. Empfindlich gegen Belichtung (GUTBIER, RIES, B. 42, 4775). —  $2 C_6H_{15}N + 2 HCN + Pt(CN)_4$ . Farblose, monoklin-prismatische (pseudo-hexagonale) (BREZINA, M. 1, 903; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 353) Krystalle. F:  $80^\circ$  (SCHOLZ, M. 1, 903). —  $2 C_6H_{15}N + 2 HCl + PtCl_4$  (A. W. HOFMANN, A. 74, 162). Rötlichgelbe monoklin-prismatische Krystalle (TOPSÖE, Sitzungsberichte d. K. Akademie d. Wissensch. Wien 73 II, 105; Z. Kr. 8, 265; J. 1883, 619; RIES, Z. Kr. 8, 350; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 518). D: 1,903 (R.). In Wasser sehr leicht löslich (A. W. H.). —  $2 C_6H_{15}N + 2 HBr + PtBr_4$ . Carmoisinrote monoklin-prismatische Krystalle (TOPSÖE, Sitzungsberichte d. K. Akademie d. Wissensch. Wien 73 II, 106; Z. Kr. 8, 265; J. 1883, 619; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 519). F:  $231-232^\circ$  (GUTBIER, BAURIEDL, B. 42, 4247). —  $2 C_6H_{15}N + 2 HSCN + Pt(SCN)_4$ . Orange-gelbe Tafeln. F:  $165-167^\circ$  (GUARESCHI, C. 1891 II, 621).

Verbindung  $C_{10}H_{21}ON$ . B. Neben Tetramethylcyclobutandion  $(CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$  (Syst. No. 667), bei der Einw. von Triäthylamin auf Isobutyrylchlorid in Schwefelkohlenstoff (WEDEKIND, MILLER, B. 42, 1272). — Schwach gelbliches Öl, das beim Stehen an der Luft farblos wird. Kp:  $192-193^\circ$ . D<sub>4</sub>: 0,892. n<sub>D</sub>: 1,440. — Wird beim Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht verändert. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $120-130^\circ$  in Triäthylamin und Isobuttersäure gespalten.

Triäthylaminoxyd (Triäthylloxamin)  $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_3NO$ . B. Aus Triäthylamin und  $H_2O_2$  (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 1006). Das Hydrojodid<sup>1)</sup> entsteht aus  $\beta,\beta$ -Diäthylhydroxylamin und  $C_2H_5I$  (D., G., Soc. 75, 802; LACHMAN, B. 33, 1028). — Farblose kristallinische Masse (aus konz. wäßr. Lösung im Vakuum) (D., G., Soc. 75, 1007; vgl. D., G., Soc. 79, 642). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion (D., G., Soc. 75, 802); sehr schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther (L.). — Wird beim Erhitzen zersetzt (L.). Reduziert Fehlingsche Lösung erst beim Kochen (L.). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Wasser oder konz. Jodwasserstoffsäure entsteht Triäthylamin (D., G., Soc. 75, 803). Gibt Niederschläge mit  $CuSO_4$  und  $AgNO_3$  (D., G., Soc. 75, 802). Beim Erhitzen der Lösung des Sulfats auf  $200^\circ$  entstehen Kondensationsprodukte des Acetaldehyds und Diäthylamin (D., G., Soc. 75, 802). —  $C_6H_{15}ON + HCl$ . Zerfließliche Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol (D., G., Soc. 75, 802). —  $C_6H_{15}ON + HI$ . Hygroskopische Nadeln (aus Chloroform). Sintert bei ca.  $40^\circ$ , ist bei  $75^\circ$  flüssig (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Zersetzt sich beim Erhitzen

unter Jodabscheidung. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer (L.). — Sulfat. Zerfließliche Krystallrosetten. Zersetzt sich beim Stehen oder Erhitzen (D., G., *Soc.* 75, 802). —  $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ON} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orange Prismen mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser) (L.); krystallisiert aus einem Gemisch von Methylalkohol und Äthylalkohol bei Zusatz von Äther wasserfrei (D., G., *Soc.* 75, 802). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Methylalkohol, noch schwerer in Äthylalkohol (D., G., *Soc.* 75, 805). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Methyltriäthylammoniumhydroxyd**  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{ON} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$ . B. Das Jodid entsteht aus Triäthylamin und Methyljodid; mit feuchtem Silberoxyd gibt es die freie Base (A. W. HOFMANN, *A.* 78, 277). — Die wäßr., stark alkalisch reagierende, bitter schmeckende Lösung der Base hinterläßt im Vakuum eine krystallinische Masse (A. W. H.). Die Base zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Abspaltung von Methyläthylamin; bei der Destillation zerfällt sie glatt in Methyläthylamin, Äthylen und Wasser (LOSSEN, *A.* 181, 378; COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 779). Das Chlorid zersetzt sich bei der Destillation teils in Methyläthylamin und Äthylchlorid, teils in Triäthylamin und Methylchlorid (L.; C., SCH.).

**Salze.**  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{Cl}$ . Monokline Krystalle (aus absol. Alkohol) (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 186). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. W. —  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{Br}$ . Monokline Säulen (aus absol. Alkohol). D: 1,364 (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 187). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. W. —  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{I}$ . Tetragonale Krystalle (aus absol. Alkohol). D: 1,533 (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 188). Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. W. In Wasser äußerst leicht löslich; aus der sehr bitter schmeckenden Lösung durch Kali fällbar (A. W. H.). Leicht löslich in Alkohol (W.). —  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{I} + \text{I}_2$ . Blauviolette quadratische Blättchen. F:  $62^\circ$  (R. MÜLLER, *A.* 108, 5). —  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{I} + \text{I}_2$ . Dunkelgrüne Blättchen. F:  $16^\circ$  (GEUTHER, *A.* 240, 71). —  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{I} + \text{I}_2$ . Dunkelbraunviolette Blättchen (GEUTHER, *A.* 240, 72); dunkelbraunes Pulver (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 67, 349). F:  $42^\circ$  (G.). —  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{I} + \text{I}_2$  (?). Schwarzgraue Masse. F:  $16-17^\circ$  (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 67, 349). —  $2\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{CuCl}_2$ . Bräunlichgelbe, tetragonale Krystalle. Zerfließlich (TORSÖE, *Z. Kr.* 8, 273; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 350). —  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Tetragonale Krystalle (aus heißer Lösung). Sehr schwer löslich (TORSÖE, *Z. Kr.* 8, 273; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 449). —  $2\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Tetragonale Krystalle. Zersetzt sich in Wasser (TORSÖE, *Z. Kr.* 8, 274; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 350). —  $4\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{Cl} + 5\text{HgCl}_2$ . Monoklin-prismatisch. Zersetzt sich in Wasser (TORSÖE, *Z. Kr.* 8, 274; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 384). —  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{Cl} + 2\text{HgCl}_2$ . Monoklin-prismatisch (TORSÖE, *Z. Kr.* 8, 275; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 389). —  $2\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Tetragonale (KLEIN, *A.* 181, 369; TORSÖE, *Z. Kr.* 8, 273; *J.* 1883, 620) Krystalle; nach RIES (vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 479) wahrscheinlich monoklin und beim Erhitzen in eine kubische Kombination übergehend. Schwer löslich in kaltem Wasser (T.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Tetraäthylammoniumhydroxyd**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ON} = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot\text{OH}$ . B. Das Jodid bzw. das Bromid entstehen aus Triäthylamin mit Äthyljodid bzw. Äthylbromid (s. S. 100); aus dem Jodid erhält man die freie Base in wäßriger Lösung durch Silberoxyd (A. W. HOFMANN, *A.* 78, 263). Eine wäßr. Lösung der Base erhält man ferner durch Umsetzung des Chlorids mit der äquivalenten Menge KOH in methylalkoholischer Lösung, Filtrieren vom abgeschiedenen KCl nach 1-stündigem Stehen, Zusatz von Wasser und Konzentration unterhalb  $50^\circ$  unter vermindertem Druck (CRICHTON, *Soc.* 91, 1794). — Die freie Base ist nur in Lösung und in Form von Hydraten (s. u.) bekannt. Die wäßr. Lösung schmeckt ätzend-bitter und reagiert stark alkalisch (A. W. H.). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 9, 81. Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 365. — Treibt das Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Salzen aus (A. W. H.). Fällt Metallsalze wie die Ätzalkalien; die mit Zinksalzen und Aluminiumsalzen entstehenden Niederschläge sind im Überschuß des Fällungsmittels löslich (A. W. H.). Gibt mit Zucker und Kupfervitriol eine blaue Lösung (A. W. H.). Verseift Fette (A. W. H.). Mit alkal. Jodkaliumlösung fällt Tetraäthylammoniumjodid aus (A. W. H.). Der Verdampfungsrückstand der wäßr. Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxyd liefert bei der trocknen Destillation Triäthylamin, Äthylen und Wasser (A. W. H.). Einwirkung von Cyansäure auf Tetraäthylammoniumhydroxyd bzw. von Kaliumcyanat auf das Sulfat: A. W. H., *A.* 78, 274; BRÜNING, *A.* 104, 201.

**Hydrate des Tetraäthylammoniumhydroxyds:**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ON} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nadelchen (aus konz. wäßr. Lösung im Vakuum) (CRICHTON, *Soc.* 91, 1794; vgl. A. W. HOFMANN, *A.* 78, 266). F:  $49-50^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Triäthylamin, Äthylen und Wasser (C.). —  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ON} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Aus den Mutterlaugen des Tetrahydrats (C.). F:  $55^\circ$ . Geht bei  $55^\circ$  unter teilweiser Zersetzung in das Tetrahydrat über (C.).

**Salze des Tetraäthylammoniumhydroxyds:**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}\cdot\text{Cl} = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  (Tetraäthylammoniumchlorid). Sehr zerfließlich (WAGNER, *Z. Kr.* 43, 189). D $_{20}^\circ$ : 1,0801



(SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* **24**, 517). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton (WAG.). Etwas löslich in Benzol (SCH., M.). Löslichkeit in Acetonitril: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 712. Dichte wäßr. Lösungen: SCH., M. Magnetische Drehung: PERKIN, *Soc.* **55**, 715. Wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen rosa bis safrangelb (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). Nimmt bei 0° 3 Mol. HCl auf (KAUFLEB, KUNZ, *B.* **42**, 2484). —  $C_8H_{20}N \cdot Cl + 4H_2O$ . Monoklin-prismatische Krystalle. F: 37,5°. D: 1,084 (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 189). —  $C_8H_{20}N \cdot Cl + C_2H_5 \cdot OH$ . Monoklin-prismatische Krystalle. D: 1,098 (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 189). —  $C_8H_{20}N \cdot Cl + ICl$ . B. Aus  $C_8H_{20}N \cdot Cl$  in warmer verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit ICl (TILDEN, *Z.* **1866**, 350), in heißer wäßr. Lösung mit  $KIO_3$  und HCl (ZINCKE, LAWSON, *A.* **240**, 124 Anm.) oder in wäßr. Lösung mit der Verbindung  $HCl + ICl$  (WERNER, *Soc.* **89**, 1638). Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 146–148°, verändert sich schon vorher (Z., L.); goldgelbe Platten, F. 98° (W.). Löslich in verdünnter Salzsäure; wird durch Wasser zersetzt (T.). —  $C_8H_{20}N \cdot Cl + SeO_2$ . Sehr zerfließliche weißgelbe Nadeln. Scheidet bei längerer Belichtung im Exsiccator langsam Selen ab. Wird durch Wasser zersetzt (CARNEVALI, *R. A. L.* [5] 1711, 388). —  $C_8H_{20}N \cdot Cl + 3HCl$ . B. Aus  $C_8H_{20}N \cdot Cl$  und Chlorwasserstoff bei 0° (KAUFLEB, KUNZ, *B.* **42**, 2484). Flüssig. Erstarrt zwischen –6° und –7°. —  $C_8H_{20}N \cdot Br$ . Ditrigonal-skalenoedrische Krystalle (aus kaltem absol. Alkohol); D: 1,397 (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 190; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 197). Über eine weitere kristallographische Modifikation vgl.: WAG. Zerfließlich, sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform (WAG.). Löslichkeit in Acetonitril: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 712. Wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen schwefelfarben bis lilagrau (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). Addiert bei 0° 2 Mol. HBr (KAUFLEB, KUNZ, *B.* **42**, 2485). —  $C_8H_{20}N \cdot Br + Br_2$ . Hellorangerote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 78° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Gibt mit alkoholischer Jodlösung nach einiger Zeit einen Niederschlag des Trijodids. Verbindet sich mit Brom zu einem unbeständigen Pentabromid (MARQUART, *B.* **3**, 284). — Verbindung von Tetraäthylammoniumbromid mit Thioharnstoff.  $C_8H_{20}N \cdot Br + 2CH_3N_2S$ . Prismen. F: 159–160° (REYNOLDS, *Soc.* **59**, 388). —  $C_8H_{20}N \cdot I$ . Tetragonal-skalenoedrische Krystalle (aus warmem Wasser) (SLAVÍK, *Z. Kr.* **36**, 274; WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 191; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 196). D: 1,559 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 562); D: 1,566 (SLAVÍK). Über eine weitere kristallographische Modifikation vgl. WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 192. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Ätzkali gefällt (A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 260). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 0° 15,5, bei 25° 31,44 g Salz; 100 g der gesättigten methylalkoholischen Lösung enthalten bei 0° 4,44, bei 25° 12,29 g Salz; 100 g der gesättigten äthylalkoholischen Lösung enthalten bei 0° 0,44, bei 25° 1,25 g Salz (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 698). Unlöslich in Äther (A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 258). Löslichkeit in organischen Verbindungen verschiedener Art: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 698; **61**, 635. Molekulargröße in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 281. Dichten und Brechungsexponenten der Lösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 393; **60**, 91. Wärmetönung beim Lösen in verschiedenen Verbindungen: WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 492. Dissoziationswärme: WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 207. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser von 0°: WALDEN, *B.* **32**, 2866. Leitfähigkeit und Molekulargewicht in flüssigem  $SO_2$ : WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 527, 546, 577. Leitfähigkeit in  $POCl_3$ ,  $AsCl_3$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $SOCl_2$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $SiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $BCl_3$ : WALDEN, *Z. a. Ch.* **25**, 209. Leitfähigkeit in Aceton: CARRARA, *G.* **271**, 207; in Nitrobenzol: DAWSON, JACKSON, *Soc.* **93**, 2071; in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 129; **55**, 705. Leitfähigkeit und Viscosität der Lösungen in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Nitrobenzol und binären Gemischen dieser Lösungsmittel: JONES, VEAZEY, *Ph. Ch.* **62**, 44. Tetraäthylammoniumjodid wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen bläulichgrün (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). Ist in warmer Chloroform-Lösung beständig (WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **43**, 1308). Nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. HI auf (KAUFLEB, KUNZ, *B.* **42**, 2486). —  $C_8H_{20}N \cdot I + I_2$ . B. Aus Tetraäthylammoniumjodid mit Jod (WELTZIEN, *A.* **91**, 33), ferner durch Elektrolyse in 10%iger wäßr. Lösung (GOECKE, *Z. El. Ch.* **10**, 249). Tetragonale (HAIDINGER, *A.* **91**, 34; LÜDECKE, *A.* **240**, 91; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 308) Prismen. Rotbraun mit bläulichem Oberflächenschimmer; erscheint parallel zur Hauptachse durchleuchtet rotbraun, parallel zur Nebenachse gelblichrot (L.). Sintert bei 138°; F: 143° (GOE.); F: 142° (DAFERT, *M.* **4**, 499; STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **67**, 348). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol (W.); unlöslich in Äther, leicht löslich in Aceton (GOE.). Pharmakologische Wirkung: JACOBI, HAGENBERG, *A. Ph.* **48**, 59. —  $C_8H_{20}N \cdot I + I_2$ . Schwarzbraune rhombische (LÜDECKE, *A.* **240**, 86) Krystalle. F: 108° (GEUTHER, *A.* **240**, 69). Nimmt aus gesättigter äther. Jodlösung kein Jod mehr auf; geht beim Schütteln mit Äther in das Trijodid über (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **67**, 348). — Verbindung von Tetraäthylammoniumjodid mit Thioharnstoff.  $C_8H_{20}N \cdot I + 2CH_3N_2S$ . F: 135° (REYNOLDS, *Soc.* **59**, 387). —  $C_8H_{20}N \cdot I + 2HI$ . Schwefelgelb (KAUFLEB, KUNZ, *B.* **42**, 2486). —  $C_8H_{20}N \cdot Cl + SeO_2$  s. o. bei  $C_8H_{20}N \cdot Cl$ . —  $(C_8H_{20}N)_2CrO_4$ . Schwer kristallisierbar.

Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (CLASSEN, *J. pr.* [1] 93, 450; *J.* 1864, 420). —  $(C_2H_5)_4N_2 \cdot Cr_2O_7$ . Säulen (CL., *J. pr.* [1] 93, 452; *J.* 1864, 420). —  $C_2H_5N \cdot HMoO_4 + H_2O$ . Weiß, krystallinisch. Zerfließlich, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CL., *J. pr.* [1] 93, 447; *J.* 1864, 420). —  $(C_2H_5)_4N_2 \cdot W_2O_7$ . Weiß, krystallinisch, leicht löslich in Wasser (CL., *J. pr.* [1] 93, 446; *J.* 1864, 420). —  $C_2H_5N \cdot AsO_3$ . Säulchen. F: ca. 45°. Zersetzt sich von ca. 100° an (CL., *J. pr.* [1] 93, 454; *J.* 1864, 420). —  $(C_2H_5)_4N_2 \cdot HSbO_4$  (?). Krystallinisch, zerfließlich (CL., *J. pr.* [1] 93, 456; *J.* 1864, 420). —  $C_2H_5N \cdot HSn_2O_7$ . Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol (CL., *J. pr.* [1] 93, 449; *J.* 1864, 420). —  $(C_2H_5)_4N_2 \cdot H_4Sn_2O_{17}$  (?) (CL., *J. pr.* [1] 93, 449; *J.* 1864, 420). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$2 C_2H_5N \cdot Cl + CuCl_2$ . Bräunlichgelbe, 4- oder 8-seitige tetragonale Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 269; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 350). —  $2 C_2H_5N \cdot Cl + 5 CuCl_2$ . Tief rubinrote Prismen (MEYERHOFFER, *M.* 14, 165). —  $C_2H_5N \cdot I + 2 AgI$ . Weiß. Schmilzt bei 225–230° zu einer gelben Flüssigkeit; gegen Tageslicht beständig (STRÖMHOLM, *B.* 36, 142). —  $C_2H_5N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe, monoklin-prismatische, 4- oder 8-seitige Tafeln (aus heißer Lösung) (TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 269; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 449). Schwer löslich in kaltem Wasser (A. W. HOFMANN, *A.* 78, 271). —  $2 C_2H_5N \cdot Cl + HgCl_2$ . Tetragonale Tafeln. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung (To., *Z. Kr.* 8, 270; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 351). —  $C_2H_5N \cdot Cl + HgCl_2$ . Fläche, triklin-pinakoidale (pseudo-hexagonale) Nadeln. Zersetzt sich mit Wasser (TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 270; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 373). —  $C_2H_5N \cdot Cl + 2 HgCl_2$ . Sechseckige, triklin-pinakoidale Prismen (To., *Z. Kr.* 8, 271; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 389). Geht beim Schütteln mit Äther in das Salz mit 1  $HgCl_2$  über (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2303). —  $C_2H_5N \cdot Cl + 3 HgCl_2$ . Monoklin-prismatische Krystalle. Schwer löslich (To., *Z. Kr.* 8, 272; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 392). —  $C_2H_5N \cdot Cl + 6 HgCl_2$ . Trigonale Krystalle (To., *Z. Kr.* 8, 272; *J.* 1883, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 382, 395). F: 220–225° (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2291). Geht bei Behandlung mit Äther in das Salz mit 2  $HgCl_2$  über (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2303; *J. pr.* [2] 66, 438, 471). —  $2 C_2H_5N \cdot I + 3 HgI_2$ . B. Bei der Einw. von Äthyljodid auf das beim Überleiten von Ammoniak über Quecksilberoxyd in der Wärme entstehende Quecksilbernitrid  $N_2Hg_2$  (?) (MÜLLER, *A.* 108, 6), auf weißen Präcipitat ( $H_2N \cdot HgCl$ ) (SONNENSCHN., *A.* 101, 20; ZEPKIN, *C.* 1909 II, 1914) oder auf die MILLONSCHE Base  $3 HgO + Hg(NH_2)_2 + 2 H_2O$  (GERRESHEIM, *A.* 195, 381). Gelbe Krystalle (Mü.). F: 153° bis 154° (G.), 158° (Z.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (Mü.). —  $C_2H_5N \cdot I + HgI_2$ . B. Durch Einw. von Quecksilber auf Tetraäthylammoniumtrijodid in Alkohol (RIESE, *A.* 107, 223). Hellgelbe Schuppen (aus warmem Alkohol). Kaum löslich in Wasser. —  $C_2H_5N \cdot CN + 2 Hg(CN)_2$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2289). —  $2 C_2H_5N \cdot Cl + SnCl_4$ . Monokline, pseudooktaedrische Krystalle (aus heißem Wasser). D: 1,483. Geht beim Erwärmen in eine reguläre, beim Abkühlen wieder in die monokline Modifikation über. Schwer löslich in verdünnter Salzsäure (RIES, *Z. Kr.* 30, 69). —  $4 C_2H_5N \cdot I + 3 PbI_2$ . Weiße mikroskopische Stäbchen. Wird durch Wasser nicht zersetzt (MOSNIER, *A. ch.* [7] 12, 386). —  $3 C_2H_5N \cdot Cl + 2 BiCl_3$ . Farblose sechseckige Täfelchen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 344). —  $3 C_2H_5N \cdot Br + 2 BiBr_3$ . Bräunlichgelbe Krystalle (Jö., *J. pr.* [2] 3, 341). —  $3 C_2H_5N \cdot I + 2 BiI_3$ . Bräunlichrote Krystalle (Jö., *J. pr.* [2] 3, 339). —  $C_2H_5N \cdot Cl + SeO_2$  s. S. 104 bei  $C_2H_5N \cdot Cl$ . —  $2 C_2H_5N \cdot Br + SeBr_2$ . Blättchen (aus Alkohol) (LENKER, *Am. Soc.* 20, 574). —  $2 C_2H_5N \cdot Cl + UO_2Cl_2$ . Grünlichgelbe tetragonale (SACHS, *B.* 37, 471) Krystalle. Wird durch Wasser nicht zersetzt (RIMBACH, *B.* 37, 471). —  $3 C_2H_5N \cdot CN + Fe(CN)_3 + 4 H_2O$ . Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in warmem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther (BERNHEIMER, *B.* 12, 409). — Salz der Nitroprussidwasserstoffsäure ( $C_2H_5N_2$ ,  $[Fe(NO)(CN)_5] + H_2O$ ). Leicht verwitternde, rote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (BERNHEIMER, *Sitzungsberichte der Akademie d. Wissenschaft.* Wien 80 II, 330; *J.* 1880, 396). —  $C_2H_5N \cdot Cl + FeCl_3$ . Hellgelbe Nadeln, sintert allmählich oberhalb 240° (SCHOLTZ, *Ar.* 247, 538). —  $C_2H_5N \cdot [Fe_4(NO)_3S_3]$ . Triklone (ZAMBONINI, *G.* 37 II, 29) Krystalle (aus Aceton) (BELLUCCI, CARNEVALI, *R. A. L.* [5] 16 I, 669; *G.* 37 II, 28). D: 1,883. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in kaltem Benzol, Äther und Chloroform. Beständig gegen 50%ige siedende Kalilauge. —  $2 C_2H_5N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangegelb (A. W. HOFMANN, *A.* 78, 270). Monoklin-prismatisch (TOPSÖE, *Z. Kr.* 8, 268; RIES, *Z. Kr.* 30, 361; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 527; D: 1,776 (R.); beim Erwärmen verwandeln sich die Krystalle in eine reguläre, beim Abkühlen wieder in die monokline Modifikation (R.). Schwer löslich in Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Äther (A. W. H.).

b) Kuppelungsprodukte aus Äthylamin und Ozoverbindungen.

Oxymethyl-äthylamin, Äthylaminomethanol, Äthylaminomethylalkohol  $C_2H_5ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Formaldehyd und Äthylamin in Wasser (HENRY, *Ball*

*Acad. roy. Belgique* [3] 28, 361; *B.* 28 Ref., 851). — Stechend riechendes Öl. Löslich in Wasser.  $D^{20}_4$ : 0,9091. — Nicht destillierbar. In Berührung mit festem Kali entsteht Tris-formaläthylamin  $C_3H_7N_3$  (Syst. No. 3796) (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 29, 28; *B.* 28 Ref., 924).

**Oxymethyl-diäthylamin, Diäthylaminomethanol, Diäthylaminomethylalkohol**  $C_3H_7ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Diäthylamin und Formaldehyd in Wasser (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 26, 370; *Bl.* [3] 13, 158). — Stechend riechende Flüssigkeit.  $D^{20}_4$ : 0,8529. Löslich in Wasser. — Gibt mit Diäthylamin Tetraäthyl-methylendiamin (s. u.), mit Dipropylamin N,N-Diäthyl-N',N'-dipropyl-methylendiamin.

**Acetoxymethyl-diäthylamin**  $C_5H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* (Durch längeres Kochen von diäthylaminomethylschwefligsaurem Natrium (s. u.) mit Essigsäureanhydrid (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4088). — Flüssig.  $Kp_{14,5}$ : 81–82°.

**Diäthylaminomethylschweflige Säure**  $C_3H_7O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2H$ . *B.* Das Natrium Salz bildet sich aus äquimolekularen Mengen Formaldehyddisulfid und Diäthylamin (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4087). —  $Na \cdot C_3H_7O_3NS$ . Weiße Krystalle (aus Alkohol). Beim Erhitzen mit verd. Chlorwasserstoffsäure oder Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Formaldehyd und schwefliger Säure Tetraäthylmethylendiamin (s. u.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Acetoxymethyl-diäthylamin (s. o.). Mit 1 Mol. KCN in wäsr. Lösung entsteht Diäthylaminoacetonitril.

**Chlormethyl-diäthylamin**  $C_3H_7NCl = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2Cl$ . *B.* Durch Einw. von Chlormethylsulfat (Bd. I, S. 582) auf  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Diäthylamin in Äther unter starker Abkühlung (HOUBEN, ARNOLD, *B.* 41, 1575). — Nur als Chloroplatinat isoliert. —  $2 C_3H_7NCl + 2 HCl + PtCl_4$ . Dunkelorange rote Nadeln. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

**Bis-[diäthylamino]-methan, N,N,N',N'-Tetraäthyl-methylendiamin**  $C_8H_{19}N_2 = [(C_2H_5)_2N]_2CH_2$ . *B.* Aus 6,5 g Polyoxymethylen (vgl. Bd. I, S. 566) und 29,2 g Diäthylamin im geschlossenen Rohr bei 100° (KOLOTOW, *Jk.* 17, 244; *B.* 18 Ref., 613; EHRENBERG, *J. pr.* [2] 36, 118). Aus Diäthylamin und wäsr. Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 26, 204; *B.* 26 Ref., 934). Aus Diäthylamin mit Diäthylaminomethanol (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 28, 371; *Bl.* [3] 13, 158) oder mit Chlordinethylsulfat in Äther bei 0° (HOUBEN, ARNOLD, *B.* 41, 1576). Durch Erhitzen von diäthylaminomethylschwefligsaurem Natrium mit verd. Salzsäure oder Kalilauge (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4088). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 166–169° (korr.) (Ko.), 168–169° (E.), 168° (Hv., *B.* 26 Ref., 934), 168° (teilweise Zersetzung) (Hou., A.).  $D^{20}_4$ : 0,8105 (Hv., *B.* 26 Ref., 934). Löslich in ca. 10 Tln. Wasser (E.). Mit Alkohol, Äther und Chloroform mischbar (E.). — Wird durch verdünnte Säuren sofort in Diäthylamin und Polyoxymethylen zerlegt (E.). Beim Kochen mit wasserhaltigem  $C_2H_5I$  entsteht  $N(C_2H_5)_4I$  (E.). Addiert  $CS_2$  (E.). — Hydrochlorid. Nadelchen. Sehr zerfließlich (Hou., A.; vgl. E.). —  $C_8H_{19}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (Hou., A.). —  $C_8H_{19}N_2 + CS_2$ . *B.* Aus dem über Natrium getrockneten Amin und wasserfreiem Schwefelkohlenstoff (E., *J. pr.* [2] 36, 122). Gelbliche Flüssigkeit. Siedet bei 130–140° unter Braunfärbung und Zersetzung.

**N-[Diäthylaminomethyl]-isovaleriansäureamid**  $C_{10}H_{23}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isovaleriansäureamid, Diäthylamin und Formaldehyd in heißem Wasser (EINHORN, SPROENGERTS, *A.* 343, 269). — Hellgelbes Öl. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Gasolin. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**N-[Diäthylaminomethyl]-diäthylelessigsäureamid**  $C_{11}H_{24}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Diäthylelessigsäureamid, Diäthylamin und Formaldehyd in heißem Wasser (E., *Sp.* A. 343, 271). — Halbfeste weiße Masse. — Saures Tartrat.  $C_{11}H_{24}ON_2 + C_4H_6O_6 + 2 H_2O$ . Wärschen (aus Aceton).  $F$ : 67°.

**N-[Diäthylaminomethyl]-diäthylmalonsäurediamid**  $C_{12}H_{25}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Diäthylmalonsäurediamid, Diäthylamin und Formaldehyd in heißem Wasser, neben viel N,N'-Bis-[diäthylaminomethyl]-diäthylmalonsäurediamid (EINHORN, SPROENGERTS, *A.* 343, 274). — Krystalle (aus Äther + Gasolin).  $F$ : 109°. Unlöslich in Gasolin.

**N,N'-Bis-[diäthylaminomethyl]-diäthylmalonsäurediamid**  $C_{17}H_{35}O_2N_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO]_2C(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Diäthylmalonsäurediamid, Diäthylamin und Formaldehyd in heißem Wasser (E., *Sp.* A. 343, 274). — Nadelchen (aus Petroläther-Gasolin).  $F$ : 86°.

**N,N'-Bis-[diäthylaminomethyl]-harnstoff**  $C_{11}H_{25}ON_4 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Harnstoff, Diäthylamin und Formaldehyd in heißem Wasser (E., *Sp.* A. 361, 139). — Hellgelbes Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. — Dipikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**N,N'-Bis-[diäthylaminomethyl]-d-weinsäure-diamid**  $C_8H_{20}O_4N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus N,N'-Bis-[oxymethyl]-d-weinsäure-diamid (Bd. III, S. 520) und Diäthylamin in siedendem Alkohol (EINHORN, FRIBELMANN, A. 361, 143). — Öl. Löslich in Äther und verd. Salzsäure. — Dipikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Jodmethyl-triäthyl-ammoniumhydroxyd**  $C_6H_{15}ONI = (C_2H_5)_3N(CH_2I) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht durch Erhitzen von Triäthylamin mit Methylenjodid in alkoholischer Lösung auf 100° im geschlossenen Rohr (LEEMONTOW, B. 7, 1253). — Salze.  $C_6H_{15}IN \cdot I$ . Quadratische Tafeln (aus Alkohol). In Wasser sehr löslich, daraus durch Ätzkali fällbar. Durch Silbersalze wird nur ein Jodatome ausgewechselt. Auch beim Kochen mit  $Ag_2O$  wird nur  $C_6H_{15}IN \cdot OH$  gebildet. —  $2 C_6H_{15}IN \cdot Cl + PtCl_4$ . Oktaeder (aus warmem Wasser + Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**Trimolekulares Methylen-äthylamin**  $C_6H_{12}N_2 = C_2H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot N(C_2H_5) \\ CH_2 \cdot N(C_2H_5) \end{smallmatrix} > CH_2$  s. Trisformaläthylamin Syst. No. 3796.

**Äthyliden-äthylamin, Acetaldehyd-äthylimid**  $C_4H_8N = C_2H_5 \cdot N : CH \cdot CH_2$ . B. Aus Acetaldehyd und Äthylamin (HENRY, C. r. 120, 839). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 48° (HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique 1904, 747; C. 1904 II, 945). — Reagiert lebhaft mit HCN unter Bildung von  $\alpha$ -Äthylamino-propionitril  $CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CN$  (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1200).

**Äthylisocyanid, Äthylcarbylamin (Propioisonitril)**  $C_3H_5N = C_2H_5 \cdot N : C <$ . B. Durch Einw. von KOH auf eine alkoholische Lösung von Äthylamin und Chloroform (A. W. HOFMANN, A. 146, 109). — Man erhitzt 100 Tle. Silbercyanid mit 115 Tln. Äthyljodid und erhält dadurch die Doppelverbindung  $C_2H_5 \cdot NC + AgCN$ , welche bei der Zersetzung mit konz. Kaliumcyanidlösung das Äthylisocyanid selbst liefert (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 203, 233). Über Bildung von Äthylisocyanid durch Reaktion von  $C_2H_5I$  mit anderen Metallcyaniden s. GUILLEMARD, A. ch. [8] 14, 363. Äthylisocyanid entsteht in kleiner Menge (neben Propionitril und Alkohol) bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanid (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 180; WADE, Soc. 81, 1598; GUILLEMARD, A. ch. [8] 14, 367). Beim Erhitzen des Additionsproduktes aus Triäthylphosphin und Äthylsenföl unter Druck (A. W. HOFMANN, B. 3, 766). Aus Knallsilber und Äthyljodid (CALMELS, C. r. 99, 794; J. pr. [2] 30, 319). — Scheint ferner beim Auflösen von kohlenstoff- und stickstoffhaltigem Eisen in verd. Säuren zu entstehen (v. CORDIER, M. 23, 217).

Bewegliche, in unreinem Zustand unerträglich riechende Flüssigkeit; der Geruch der reinen Verbindung erinnert an den des Propionitrils, verursacht aber einen sehr unangenehmen bitteren Nachgeschmack (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 235). Bleibt bei  $-66^\circ$  flüssig (GAU.). Kp:  $79^\circ$  (NEF, A. 280, 295); Kp<sub>760</sub>:  $78,1^\circ$  (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 235; LEMOULT, C. r. 143, 903); Kp<sub>760</sub>:  $75-78^\circ$  (korr.) (COSTA, R. A. L. [4] 7 II, 310).  $D^{20}_4$ : 0,7591;  $D^{20}_{15}$ : 0,7417;  $D^{20}_{12}$ : 0,7296;  $D^{20}_{10}$ : 0,71498 (GAU., A. ch. [4] 17, 235);  $D^{20}_{25}$ : 0,74421 (Co.);  $n^{20}_D$ : 1,35870;  $n^{20}_N$ : 1,36999 (Co.). Molekulare Verbrennungswärme unter konstantem Druck: 479,20 Cal. (LEMOULT, C. r. 143, 902; 148, 1603), 480,1 Cal. (GUILLEMARD, A. ch. [8] 14, 411). Bildungswärme:  $-23,80$  Cal. (LEM., C. r. 143, 902),  $-24,7$  Cal. (GUL., A. ch. [8] 14, 411). Schwer löslich in Wasser, leichter in gewissen Chlorid- und Sulfatlösungen (GAU., A. ch. [4] 17, 235). Explodiert bei raschem Erhitzen auf hohe Temperatur (LEM., C. r. 143, 903). — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr tritt von  $100-160^\circ$  zunächst Polymerisation, von  $160-220^\circ$  Entpolymerisation und Umlagerung in Propionitril ein, die bei  $240^\circ$  vollständig ist (GUL., C. r. 144, 142; Bl. [4] 1, 272; A. ch. [8] 14, 349; vgl. auch NEF, A. 280, 295; WADE, Soc. 81, 1603). Äthylisocyanid gibt in ätherischer Lösung mit Silberoxyd eine Verbindung  $C_3H_5O_2N_2$  (S. 108) und etwas Äthylisocyanat, mit Quecksilberoxyd eine Verbindung  $C_3H_5O_2N_2$  (S. 108), Äthylisocyanat und Formamid (GAU., A. ch. [4] 17, 242). Durch direkte Hydrierung von Äthylisocyanid in Gegenwart von Nickel bei  $160-170^\circ$  entsteht als Hauptprodukt Methyläthylamin neben etwas Propylamin und Dipropylamin (SABATIER, MAILHE, C. r. 144, 955; Bl. [4] 1, 614; A. ch. [8] 16, 95). Äthylisocyanid verbindet sich in Chloroform- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung mit Brom zu Äthylcarbylamindibromid (GUL., A. ch. [8] 14, 324). Wirkt Brom in Gegenwart von Wasser ein, so entstehen Äthylamin, HBr und  $CO_2$  (GUL., A. ch. [8] 14, 326). Alkalische Hypobromit-Lösung erzeugt Äthylalkohol, Stickstoff und  $CO_2$  (GUL., A. ch. [8] 14, 327). Beim Erhitzen mit Schwefel in  $CS_2$ -Lösung im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ$  entsteht Äthylsenföl (NEF, A. 280, 296). Beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelwasserstoff auf  $100^\circ$  im geschlossenen Rohr wird N-Äthyl-thioformamid gebildet (NEF, A. 280, 297). Mit Sulfurylchlorid in Äther bei  $-10^\circ$  entsteht Äthylcarbylamindichlorid (NEF, A. 280, 297). Äthylisocyanid wird durch verdünnte Mineralsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur unter intermediärem Auftreten von N-Äthyl-formamid zu Ameisensäure und Äthylamin gespalten; durch Wasser oder verdünntes Alkali wird diese Hydrolyse

erst bei längerem Erhitzen auf  $180^\circ$  bewirkt (GAU., *A. ch.* [4] 17, 236). Äthylisocyanid reagiert mit Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung der Verbindung  $C_4H_9N_2I_2$  (s. u.) (GUL., *C. r.* 144, 141; *A. ch.* [8] 14, 341; vgl. auch WADZ., *Soc.* 81, 1609). Verbindet sich bei  $-10^\circ$  mit Äthylhypochlorit zu N-Äthyl-chlorformiminäthyläther (NEF., *A.* 287, 301). Essigsäure setzt sich mit Äthylisocyanid um in N-Äthyl-formamid und Essigsäure-anhydrid (GAU., *A. ch.* [4] 17, 241). Einw. von Äthylisocyanid auf Acetylchlorid, Carbonylchlorid und Chlorameisensäureäthylester: NEF., *A.* 280, 298, 300. Äthylisocyanid gibt mit Chlorocyan bei  $70^\circ$  Chlor-äthylimino-methylcyanid  $C_2H_5N:CCl:CN$  (NEF., *A.* 287, 302).

$2C_2H_5N + 3HCl$ . B. Aus Äthylisocyanid und  $HCl$  in Äther unter starker Kühlung (GAUTIER., *A. ch.* [4] 17, 239). Bitter schmeckende Krystalle. Schmilzt bei ca.  $80-105^\circ$  zu einer dicken gelben Flüssigkeit. Sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt beim Behandeln mit Kalilauge wesentlich N-Äthyl-formamid neben Ameisensäure, Äthylamin und Äthylisocyanid. —  $2C_2H_5N + CuCN$ . B. Aus Cuprocyanid und Äthylisocyanid in Äther. Zersetzt sich allmählich unter Abgabe von Äthylisocyanid (K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* 40, 1777). —  $C_2H_5N + CuCN$ . Farblose Prismen (aus warmem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Äthylisocyanid ab (GUILLEMBARD, *A. ch.* [8] 14, 430). —  $C_2H_5N + AgCN$ . Zur Konstitution vgl. WAGNER, *C.* 1903 II, 827. B. Aus Äthylisocyanid und Silbercyanid (GUL., *C. r.* 144, 142; *Bl.* [4] 1, 270; *A. ch.* [8] 14, 344). Man erhitzt Silbercyanid mit Äthyljodid auf  $100^\circ$  und kocht im geschlossenen Rohr mit Wasser aus (E. MEYER, *J. pr.* [1] 68, 285). Quadratische Säulen (aus Wasser). Schwärzt sich am Licht (M.). Schmilzt im geschlossenen Rohr zwischen  $80^\circ$  und  $90^\circ$  (M.); F:  $96-97^\circ$  (MAQUENNEScher Block) (GUL., *A. ch.* [8] 14, 425). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 600,5 Cal. (GUL., *A. ch.* [8] 14, 425). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther (M.). Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die Komponenten; beim Erhitzen destilliert ein aus Äthylisocyanid und Propionitril bestehendes Gemisch, dessen Gehalt an Propionitril mit der Destillationstemperatur ansteigt; bei 4-stündigem Erhitzen auf  $160^\circ$  im geschlossenen Rohr erhält man nur noch Propionitril (GUL., *Bl.* [4] 1, 271). —  $5C_2H_5N + Fe_2OCl_4$ . B. Aus 3 Mol.-Gew. Äthylisocyanid und 1 Mol.-Gew.  $FeCl_2$  in trockenem Methylalkohol bei Gegenwart von Luft (K. A. H., B., *B.* 40, 3762). Goldgelbe rautenförmige Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. —  $4C_2H_5N + Fe_2OCl_4$ . B. Aus Äthylisocyanid und  $FeCl_2$  in trockenem Äther bei Gegenwart von Luft (K. A. H., B., *B.* 40, 3762). Gelbe viereckige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. —  $2C_2H_5N + FeCl_2$ . Tiefgelbe hygroskopische Krystalle. In Wasser goldgelb löslich (K. A. H., B., *B.* 40, 3761). —  $2C_2H_5N + CoCl_2$ . Grüne rhombische (STEINMETZ, *B.* 40, 3761) Prismen. Leicht löslich in Wasser zu blauer Flüssigkeit (K. A. H., B., *B.* 40, 3761).

Trimeres Äthylisocyanid  $C_6H_{15}N_3$ . B. Aus Äthylcarbylamin beim Erhitzen auf  $160^\circ$  (GUILLEMBARD, *Bl.* [4] 1, 273; *A. ch.* [8] 14, 356). — Gelbliches, in der Kälte erstarrendes Öl von schwachem Pyridingeruch. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich in Benzol, sehr wenig in Äther. — Explodiert beim raschen Erhitzen. Geht beim vorsichtigen Erhitzen in Propionitril über. Vereint sich in Benzol augenblicklich mit Brom zu einer in Benzol unlöslichen Verbindung.

Verbindung  $C_2H_5N_2I_2$ . B. Man läßt überschüssiges Äthylisocyanid längere Zeit mit sehr wenig Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, wobei sich das Gemisch schließlich rotbraun färbt, und destilliert im Vakuum ab (GUILLEMBARD, *C. r.* 144, 141; *Bl.* [4] 1, 269; *A. ch.* [8] 14, 341). — Braune Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich leicht in der Hitze unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien, im letzteren Falle unter Entwicklung von Diäthylamin.

Verbindung  $C_{12}H_{25}O_2N_5$ . B. Aus Äthylisocyanid in Äther mit  $Ag_2O$  (GAUTIER., *A. ch.* [4] 17, 242). — Krystalle (aus Alkohol). Siedet über  $200^\circ$ . Löslich in Wasser.

Verbindung  $C_6H_{13}O_2N_4$ . B. Aus Äthylisocyanid in Äther bei der Einw. von Quecksilberoxyd (GAUTIER., *A. ch.* [4] 17, 244). — Krystalle. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Dihalogenide des Äthylisocyanids  $C_2H_5N:CHCl_2$  s. S. 123.

Acetylaceton-mono-äthylimid bzw. 2-Äthylamino-penten-(2)-on-(4)  $C_7H_{13}ON = C_2H_5N:C(CH_3):CH_2CO:CH_2$  bzw.  $C_2H_5NH:C(CH_3):CHCO:CH_2$ . B. Beim Einleiten von gasförmigem Äthylamin, zuletzt bei  $100^\circ$ , in Acetylaceton (A. COMBES, C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 781). — Flüssig. Kp:  $210-215^\circ$ . — Wird durch verd. Säuren in Acetylaceton und Äthylamin gespalten.

#### c) Äthylamin-derivate von Monocarbonsäuren.

Ameisensäure-äthylamid, N-Äthyl-formamid, Formyläthylamin  $C_2H_5ON = C_2H_5NH\cdot CHO$ . B. Durch Destillation von ameisen-saurem Äthylamin (LINNEMANN, *Sitzungsber.*

d. *Akademie d. Wissensch. Wien* 60 II, 48; J. 1869, 602). Aus Äthylisocyanid durch Essigsäure (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 241). Aus Äthylisocyanid-Hydrochlorid mit Kalilauge in der Kälte (G., A. ch. [4] 17, 240). Neben Chloroform durch Destillation der Verbindung von Chloral mit Äthylamin (A. W. HOFMANN, B. 5, 247). Aus Äthylisocyanat und Ameisensäure (WURTZ, A. ch. [3] 42, 55; J. 1854, 567). — Dickliche, schwach süßlich riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei  $-30^{\circ}$  (L.). Kp:  $196-197^{\circ}$  (L.),  $199^{\circ}$  (W.). D<sub>4</sub>: 0,967 (W.); D<sub>20</sub>: 0,952 (L.). Mit Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar (G.). Wird durch Pottasche aus der wäBr. Lösung abgeschieden (L.). — Wird durch konz. Chlorwasserstoffsäure und konz. Kalilauge in der Kälte nur sehr langsam zersetzt (L.).

**Thioameisensäure-äthylamid, Thioformyläthylamin**  $C_2H_5NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot CHS$ . B. Aus Äthylisocyanid und alkoholischem Schwefelwasserstoff bei  $100^{\circ}$  (NEF, A. 280, 297). — Gelbliches, bitter schmeckendes, schwach riechendes Öl. Kp<sub>14</sub>:  $125^{\circ}$ . Langsam löslich in Wasser, leichter in verd. Natronlauge.

**Ameisensäure-diäthylamid, N,N-Diäthyl-formamid, Formyldiäthylamin**  $C_4H_{11}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CHO$ . B. Durch Destillation äquimolekularer Mengen von Diäthylamin und Ameisensäure (LINNEMANN, *Sitzungsberichte d. Akademie d. Wissensch. Wien* 60 II, 51; J. 1869, 602; BOUVEAULT, B. [3] 31, 1322). Diäthylloxamidsäure zerfällt beim Erhitzen glatt in CO<sub>2</sub> und Diäthylformamid (WALLACH, A. 214, 271). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp:  $175-178^{\circ}$  (L.),  $177-178^{\circ}$  (W., A. 214, 240); Kp<sub>15</sub>:  $68^{\circ}$  (B.). D<sub>15</sub>: 0,908 (L.). Mischbar mit Wasser; wird aus der wäBr. Lösung durch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> abgeschieden (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (L.). Rötet feuchtes Lackmuspapier (B.); absorbiert HCl unter Erwärmung (W., A. 214, 240). — Mit PCl<sub>5</sub> liefert Diäthylformamid eine Base  $C_6H_{14}N_2$  und zuweilen eine Base  $C_{10}H_{18}N_2ClN_2$  (W., B. 14, 750; A. 214, 240; W., LEHMANN, A. 237, 236). Die Produkte der Einw. primärer und sekundärer Alkylmagnesiumhalogenide liefern bei der Zersetzung durch Wasser Aldehyde (B.). Tertiäre Alkylmagnesiumhalogenide liefern nur Spuren Aldehyd; tertiäres Amylmagnesiumchlorid liefert z. B. Trimethyläthylen und die Base  $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(C_2H_5)$  (B.). —  $4 C_5H_{11}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (W., B. 14, 746; A. 214, 240). —  $2 C_5H_{11}ON + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$  (W., LE., A. 237, 239).

Base  $C_6H_{14}N_2$  (?). B. Aus Diäthylformamid und 1 Mol. PCl<sub>5</sub> (WALLACH, LEHMANN, A. 237, 236). — Die freie Base konnte nicht isoliert werden; versetzt man das Reaktionsprodukt mit Natron, so erhält man Diäthylamin und Diäthylformamid. —  $2 C_6H_{14}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Hellgelber Niederschlag.

Base  $C_{10}H_{18}N_2Cl$  (?). B. Beim Behandeln von Diäthylformamid mit 1 Mol.-Gew. PCl<sub>5</sub> (WALLACH, B. 14, 751; A. 214, 240). Konnte von WALLACH, LEHMANN (A. 237, 238) nicht wieder erhalten werden. — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Pyrrol. —  $2 C_{10}H_{18}N_2Cl + 2 HCl + PtCl_4$ . Eigelber Niederschlag.

**N,N-Diäthyl-formamidin**  $C_6H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH : NH$ . B. Das Hydrochlorid entsteht neben dem Salz einer Base  $C_{10}H_{18}N_2$  (s. bei Diäthylamin, S. 99) bei mehrwöchigem Stehen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Formiminoäthyläther mit 2 Mol.-Gew. Diäthylamin in kaltem absolutem Alkohol (PINNER, B. 17, 179). —  $C_6H_{12}N_2 + HCl$ . Prismen. F:  $125^{\circ}$ . Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entwicklung von NH<sub>3</sub> und Bildung der Base  $C_{10}H_{18}N_2$  (S. 99). —  $2 C_6H_{12}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Prismen. F:  $208-209^{\circ}$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**Thioameisensäure-diäthylamid, Thioformyldiäthylamin**  $C_4H_{11}NS = (C_2H_5)_2N \cdot CHS$ . B. Aus N,N-Diäthylformamid und P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (WILLSTÄTTER, WIRTH, B. 42, 1921). — Hellgelbes, nicht unangenehm riechendes Öl, das beim Abkühlen zu Nadeln erstarrt, die unterhalb  $0^{\circ}$  schmelzen. Kp<sub>14</sub>:  $116-117^{\circ}$ . Schwer löslich in heißem Wasser, sonst leicht löslich. Leicht löslich in konz. Chlorwasserstoffsäure. — Gibt mit Methyljodid ein in Nadeln krystallisierendes, bei  $111-112^{\circ}$  schmelzendes Additionsprodukt.

**N,N'-Diäthyl-formamidin**  $C_6H_{12}N_2 = C_2H_5 \cdot N : CH \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Formiminoäthyläther und alkoholischem Äthylamin (PINNER, B. 16, 1649). — Hydrochlorid. Große zerfließliche Blätter. —  $2 C_6H_{12}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Rote, dicke, monoklin-prismatische (FOCK; bei PINNER, die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 99; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 7) Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei  $197-198^{\circ}$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

**Essigsäure-äthylamid, N-Äthyl-acetamid, Acetyläthylamin**  $C_4H_9ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von essigsaurem Äthylamin (MUSSELIUS, JE. 32, 29; C. 1800 I, 1071). Aus Natriumacetamid und Kaliumäthylsulfat beim Erhitzen (TITHERLEY, Soc. 79, 401). Aus Essigester und Äthylamin (WURTZ, A. ch. [3] 30, 491; A. 76, 334; WALLACH, A. 184, 108). Aus Äthylisocyanat und Essigsäure (WURTZ, A. ch. [3] 42, 52; J. 1854, 566).

Aus Methyläthylketoxim durch „BECKMANNsche Umlagerung“ mittels Phosphorpentachlorid; daneben entsteht etwas Propionsäuremethylamid (HANTZSCH, *B.* 24, 4020). — Ölige Flüssigkeit. Kp: 205°;  $D^{20}_4$ : 0,942 (WURTZ, *A. ch.* [3] 42, 54; *J.* 1854, 566). — Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar; wird aus der wäbr. Lösung durch KOH abgeschieden (WURTZ, *A. ch.* [3] 42, 54; *J.* 1854, 566). —  $PCl_5$  wirkt heftig ein unter Bildung der Base  $C_6H_{15}N_2Cl$  (s. u.) (WA.). —  $C_4H_9ON + HCl$ . Nadeln. F: 60°. Sehr zerfließlich (TITH.). —  $NaC_4H_9ON$ . Weißes Pulver (TITH.). — Silbersalz. Orangegelber Niederschlag (TITH.).

Base  $C_6H_{15}N_2Cl$ . *B.*  $PCl_5$  wirkt auf Äthylacetamid heftig ein unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung  $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ , die schon bei 50° in HCl und das salzsaure Salz der Base  $C_6H_{15}N_2Cl$  zerfällt (WALLACH, *A.* 184, 108). — Die freie Base ist flüssig und unbeständig. Beim Erhitzen mit festem Kali entstehen KCl, Kaliumacetat und  $N,N'$ -Diäthyl-acetamidin. —  $2 C_6H_{15}N_2Cl + 2 HCl + PtCl_4$ . Rotgelbe monokline (BODEWIG, *A.* 184, 110) Prismen (aus heißem wäbr. Alkohol).

$N$ -Äthyl-acetamidin  $C_4H_{10}N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Acetiminöthyläther und alkoholischem Äthylamin bei Zimmertemperatur (6 bis 8 Tage) (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 112). —  $C_4H_{10}N_2 + HCl$ . Kleine Prismen (aus Aceton).

Dichloressigsäure-äthylamid,  $N$ -Äthyl-dichloracetamid  $C_4H_9ONCl_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$ . *B.* Aus Dichloressigsäureester und konz. wäbr. Äthylamin (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 223). — Prismen. F: 59°. Kp: 225–227°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — Gibt mit  $PCl_5$  die Verbindung  $C_4H_9ONCl_2P = C_2H_5 \cdot N(POCl_2) \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$  (?) (Kp: 140–150°) und Dichloracet-äthylimid-chlorid.

Trichloressigsäure-äthylamid,  $N$ -Äthyl-trichloracetamid  $C_4H_9ONCl_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ . *B.* Aus Trichloressigsäureester und konz. wäbr. Äthylamin (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 225). — Viereckige Tafeln. F: 74°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 229–230°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert mit  $PCl_5$  das flüssige Imidchlorid  $C_2H_5 \cdot N : CCl_2 \cdot CCl_3$ , welches mit Wasser wieder Trichloressigsäure-äthylamid regeneriert.

Essigsäure-methyläthylamid,  $N$ -Methyl- $N$ -äthyl-acetamid  $C_6H_{11}ON = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Natrium-Äthylacetamid und Kaliummethylsulfat bei 170° (TITHELEY, *Soc.* 79, 407). — Öl. Kp: 180°. Mischbar mit Wasser.

Essigsäure-diäthylamid,  $N,N$ -Diäthyl-acetamid  $C_6H_{12}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von essigsäurem Diäthylamin (MUSSELIUS, *Jr.* 32, 29; *C.* 1900 I, 1071). Aus Diäthylamin durch Essigsäureanhydrid (PICTET, *B.* 23, 3013). Durch Einw. von 1 Mol. Acetylchlorid auf 2 Mol. Diäthylamin in Äther (HILDEBRANDT, *A. Pth.* 54, 129). — Schwach basisch riechende Flüssigkeit. Kp: 185–186°;  $D^{20}_4$ : 0,9248 (WALLACH, *A.* 214, 235). — Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 272. Essigsäurediäthylamid gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid Acetylchlorid neben Benzoesäure-diäthylamid (PICTET). — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* 54, 130.

Trichloressigsäure-diäthylamid,  $N,N$ -Diäthyl-trichloracetamid  $C_6H_{12}ONCl_3 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CCl_3$ . *B.* Aus Trichloracetylchlorid und Diäthylamin in Äther unter Kühlung (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 6, 236). — Große durchsichtige Prismen. F: 27°. Riecht pfefferminzartig. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird von kalter, höchst konz. Salpetersäure bei eintägigem Stehen nicht angegriffen.

$N,N'$ -Diäthyl-acetamidin  $C_6H_{14}N_2 = C_2H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Die bei der Einw. von  $PCl_5$  auf Äthylacetamid entstehende Base  $C_6H_{15}N_2Cl$  (s. o.) wird mit festem Ätzkali erhitzt (WALLACH, *A.* 184, 115). Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Acetiminöthyläther und alkoh. Äthylamin in der Wärme (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 112). — Basisch riechendes Öl. Kp: 165–168° (W.). Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar (W.). Reagiert stark alkalisch; fällt in wäbr. Lösung die meisten Metallsalze wie Ammoniak (W.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Äthylamin (W.). — Oxalat. Nadeln (W.).

Dichloressigsäure-äthylimid-chlorid  $C_4H_8NCl_2 = C_2H_5 \cdot N : CCl_2 \cdot CHCl_2$ . *B.* Aus Dichloressigsäureäthylamid mit  $PCl_5$  (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 223). — Farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. — Zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an unter Bildung von Dichloressigsäureäthylamid.

$N$ -Äthyl-diacetamid, Diacetyläthylamin  $C_6H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Äthylisocyanat mit Essigsäureanhydrid auf 180–200° im geschlossenen Rohr (WURTZ, *A. ch.* [3] 42, 54; *J.* 1854, 566). — Flüssig. Kp: 185–192°.  $D^{20}_4$ : 1,0092.

**Propionsäure-diäthylamid, N,N-Diäthyl-propionamid, Propionyldiäthylamin**  $C_7H_{15}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diäthylamin und Propionylchlorid (v. BRAUN, *B.* 36, 2287). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 191°. Leicht löslich in Wasser und Säuren. — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* 54, 130.

**N,N-Diäthyl-propionamidin**  $C_7H_{15}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Propioniminoäthyläther und alkoh. Diäthylamin bei 8-tägigem Stehen (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 119). — Ätzende Flüssigkeit. Kp: 182–183°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

**Buttersäure-diäthylamid, N,N-Diäthyl-butyramid, Butyryldiäthylamin**  $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diäthylamin und Butyrylchlorid in Äther (HILDEBRANDT, *A. Pth.* 54, 129). — Physiologische Wirkung: H.

**N,N'-Diäthyl-isobutyramidin**  $C_8H_{17}N_2 = C_2H_5 \cdot N \cdot C[CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Äthylamin und Isobutyriminoäthyläther (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 127). —  $2C_8H_{17}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Hellrote Nadeln. F: 179° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Isovaleriansäure-äthylamid, N-Äthyl-isovaleramid, Isovaleryläthylamin**  $C_7H_{15}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Schütteln einer wäbr.-ätzalkal. Lösung von Äthylamin mit Isovalerylchlorid in Äther (EINHORN, HAMBURGER, *A.* 361, 129). — Öl, das in der Kälte erstarrt. F: ca. 20–30°. Kp<sub>20</sub>: 121°. Löslich in Äther.

**Isovaleriansäure-diäthylamid, N,N-Diäthyl-isovaleramid, Isovaleryldiäthylamin**  $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus isovaleriansaurem Diäthylamin durch Erhitzen auf 230° (LIEBRECHT, D. R. P. 129967; *C.* 1902 I, 959). — Riecht pfefferminzartig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* 54, 130.

**$\alpha$ -Brom-isovaleriansäure-diäthylamid, [ $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-diäthylamin**  $C_8H_{17}ONBr = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-isovalerylbromid und Diäthylamin (LIEBRECHT, D. R. P. 129967; *C.* 1902 I, 959). — Kp<sub>20</sub>: 130–135°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

**Trimethylessigsäure-äthylamid, N-Äthyl-trimethylacetamid**  $C_7H_{15}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Aus Trimethylacetylchlorid und Äthylamin in Äther (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 241). — Geruchlose Krystalle. F: 49°. Kp<sub>765</sub>: 203–204°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

**Trimethylessigsäure-diäthylamid, N,N-Diäthyl-trimethylacetamid**  $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Aus Trimethylacetylchlorid und Diäthylamin in Äther (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 243). — Pfefferminzähnlich riechendes Öl. Kp: 203°. D<sub>15</sub>: 0,891. Ist in Wasser bei 0° viel löslicher als bei gewöhnlicher Temperatur. Löslich in Alkohol und Äther.

**Diäthylessigsäure-diäthylamid**  $C_{10}H_{21}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem amorphen hochmolekularen Anhydrid der Diäthylmalonsäure (Bd. II, S. 687) und Diäthylamin (EINHORN, v. DIESBACH, *B.* 39, 1223; EINHORN, *A.* 359, 164). Aus Diäthylacetylchlorid und Diäthylamin (KALLE & Co., D. R. P. 168451; *C.* 1906 I, 1383). — Schwach mentholartig riechendes Öl. Kp<sub>12</sub>: 108° (E., v. D.); Kp: 220–221° (K. & Co.). Löslich in 70 Tln. Wasser; leicht löslich in Äther und Benzol (K. & Co.).

**Önanthsäure-äthylamid**  $C_9H_{19}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Durch 5-stündiges Erhitzen von Önanthsäure mit Äthylamin im geschlossenen Rohr auf 230° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 247). — Schwach und nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. F: 5–6°. Kp<sub>765</sub>: 267,5–268,5°. Schwer löslich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, leichter bei 0°; löslich in Äther.

**Önanthsäure-diäthylamid**  $C_{11}H_{23}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Önanthsäure mit Diäthylamin im geschlossenen Rohr auf 230° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 6, 247). — Schwach und nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Erstarrt noch nicht bei –15°. Kp<sub>765</sub>: 257,5–258,5°. D<sub>15</sub>: 0,881. In Wasser bei gewöhnlicher Temperatur schwer, bei 0° leichter löslich; löslich in Äther.

**Acrylsäure-äthylamid**  $C_5H_9ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$ . *B.* Aus Acrylsäurechlorid in Benzol und Äthylamin unter Kühlung (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 179). — Flüssigkeit von schwachem acetamidähnlichem Geruch. Kp<sub>28</sub>: 127–130°. D<sub>0</sub>: 0,978.



## d) Äthylaminderivate von Polycarbonsäuren.

**Oxalsäure-mono-äthylamid, N-Äthyl-oxamidsäure**  $C_4H_5O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Äthylamin auf  $180^\circ$  (WURTZ, A. ch. [3] 30, 490). Durch Verseifen von N-Äthyl-oxamidsäureäthylester mit warmem Wasser oder schneller mit Kalkmilch (WALLACH, A. 184, 61, 63; vgl. HEINTZ, A. 127, 47). Das Natriumsalz entsteht durch 8–10-stündiges Erhitzen von 11 kg oxamidsaurem Natrium mit 20 kg äthylschwefelsaurem Natrium und 20 l Wasser auf  $180$ – $200^\circ$  im Autoklaven (BAUM, D. R. P. 77597; *Frdl.* 4, 29). Das Calciumsalz wird in geringer Menge durch Erwärmen des aus Äthylisocyanid und Chlorameisensäureester entstehenden (nicht isolierten) Imidchlorids  $C_2H_5 \cdot N : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit Kalkwasser erhalten (NEF, A. 280, 301). — Geruchlose, beim Erhitzen schwach riechende Blättchen (aus warmem Wasser), sechsseitige Tafeln (durch Eindunsten der kalten wäbr. Lösung) oder biegsame Nadeln (durch Sublimation bei  $100^\circ$ ) (H.). F:  $120^\circ$  (H.). Sublimiert leicht (H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H.). — Wird durch konz. Kalilauge schon in der Kälte zersetzt, durch Ammoniak auch beim Kochen nicht angegriffen. —  $Ca(C_4H_5O_3N)_2 + 2 H_2O$ . Prismen (aus warmer Lösung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; 100 Tle. Wasser lösen bei  $17,5^\circ$  3,17 Tle. krystallisiertes Salz. Zersetzt sich noch nicht bei  $160^\circ$  (H.). —  $Ca(C_4H_5O_3N)_2 + 4 H_2O$ . Dicke Krystalle (aus kalter konz. wäbr. Lösung) (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 349 Anm.). —  $Ba(C_4H_5O_3N)_2 + H_2O$ . Krystallinisch (WALLACH, A. 184, 61).

**Oxalsäure-äthylester-äthylamid, N-Äthyl-oxamidsäure-äthylester, N-Äthyl-oxamäthan**  $C_6H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben N,N'-Diäthyl-oxamid aus Oxalester und 1 Mol.-Gew. konz. alkoholischem Äthylamin (WA., A. 184, 59). — Schwach riechende Flüssigkeit; wird bei  $-20^\circ$  nur dickflüssig. Siedet fast unzersetzt bei  $244$ – $246^\circ$ . Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser schnell in Alkohol und Äthyl-oxamidsäure. Gibt mit  $PCl_5$  Oxalsäure-äthylester-äthylamidchlorid.

**Oxalsäure-äthylester-äthylamidchlorid**  $C_6H_{11}O_2NCl_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus N-Äthyl-oxamidsäureäthylester (s. o.) und  $PCl_5$  unter Petroläther (WA., A. 184, 76). — Nadeln oder große Prismen. Schmilzt etwas über  $50^\circ$ . — Beim Erhitzen auf  $100$ – $105^\circ$  entweichen  $C_2H_5Cl$  und  $CO_2$ . Gibt mit Wasser N-Äthyl-oxamidsäureäthylester bezw. die freie Säure, mit wäbr. Ammoniak N-Äthyl-oxamid.

**Oxalsäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-oxamid**  $C_6H_{10}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Einleiten von Äthylamingas in eine kalt gesättigte alkoh. Lösung von Oxamidsäureäthylester (WALLACH, A. 184, 65). Aus N-Äthyl-oxamidsäureäthylester und wäbr. Ammoniak (WA.). — Wollige Krystallmasse (sublimiert) oder Nadeln (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol). F: ca.  $202$ – $203^\circ$ . Sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunktes. Leicht löslich in Äther, heißem Wasser und heißem Alkohol, schwieriger in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

**Oxalsäure-methylamid-äthylamid, N-Methyl-N'-äthyl-oxamid**  $C_6H_{10}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Oxamidsäuremethyl-ester und Äthylamin oder aus Oxamidsäureäthylester und Methylamin (WA., A. 184, 67, 70). — F:  $155$ – $157^\circ$ . Sublimiert leicht.

**Oxalsäure-bis-äthylamid, N,N'-Diäthyl-oxamid**  $C_6H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Oxalester und Äthylamin (WURTZ, A. ch. [3] 30, 490; A. 76, 334). — *Darst.* Man versetzt eine starke wäbr. Äthylaminlösung unter Abkühlung mit reinem Oxalester (WALLACH, A. 184, 33). — Nadeln (aus Alkohol) (WURTZ). F:  $175^\circ$  (WA., A. 214, 268),  $179^\circ$  (SCHIFF, B. 17, 1034). D: 1,1685 (SCHÖDER, B. 12, 1611). — Gibt mit  $PCl_5$  zunächst das (nicht isolierte) Amidchlorid  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ , das beim Stehen des Reaktionsgemisches in HCl und das Hydrochlorid des 4- oder 5-Chlor-1-äthyl-2-methyl-glyoxalins  $C_2HCl \cdot \overset{N}{\underset{N(C_2H_5)}{\parallel}} \cdot C \cdot CH_3$  (Syst. No. 3466) zerfällt (WALLACH, B. 7, 326; A. 184, 34; WALLACH, PIKATH, B. 12, 1064). Einw. von PBr<sub>5</sub>: WALLACH, A. 214, 282.

**Oxalhydroxamsäure-äthylamid, N-Äthyl-oxamidsäure-hydroxylamid, N'-Oxy-N-äthyl-oxamid**  $C_4H_5O_3N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ . B. Aus N-Äthyl-oxamidsäure-ester und Hydroxylamin (PIKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, Soc. 81, 1572). — Blättchen (aus Äther). F:  $138^\circ$ . Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Hydroxylaminsalz  $NH_2O + C_4H_5O_3N_2$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $156^\circ$ .

**N'-Acetoxy-N-äthyl-oxamid**  $C_6H_{10}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Farblose Nadeln (aus Essigsäure). F:  $138^\circ$  (PI., A., B., C., Soc. 81, 1572).

**Monothiooxalsäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-monothiooxamid**  $C_4H_5ON_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus Thiooxamidsäureäthylester und Äthylamin in alkoh. Lösung (WEDDIGE, J. pr. [2] 9, 140). — Gelbe Nadelchen.

**Dithiooxalsäure-bis-äthylamid, N,N'-Diäthyl-dithiooxamid**  $C_6H_{12}N_2S_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von trockenem  $H_2S$  in eine Benzollösung des Chlorids  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$  (aus N,N'-Diäthyl-oxamid und  $PCl_5$ ) (WALLACH, FIRATH, B. 12, 1064). Durch Erwärmen von Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) mit Äthylamin in Alkohol (WALLACH, A. 262, 360). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F:  $58^\circ$  (W.). Destilliert beim Erhitzen zum größten Teil unzersetzt (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser (W.). Farblos löslich in kalten Alkalien, daraus durch Säuren, auch  $CO_2$ , wieder fällbar.

**Oxalsäure-mono-diäthylamid, N,N-Diäthyl-oxamidsäure**  $C_6H_{11}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht aus Oxalester und Diäthylamin (A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* 11, 67; J. 1861, 495; B. 3, 776). Man trägt die Lösung von 23 Tln. Natrium in absolutem Alkohol in ein Gemisch von 173 Tln. N,N-Diäthyl-oxamidsäureester mit wenig Alkohol ein, erhitzt erst, verdampft dann zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt warm mit 110–120 Tln. 33%iger Salzsäure (WALLACH, A. 214, 270). Zur Darstellung des Natriumsalzes erhitzt man 10 kg oxamidsaures Natrium mit 20 kg äthylschwefelsaurem Natrium und 20 l Wasser im Autoklaven 8–10 Stunden auf  $180-200^\circ$ , fügt 4 kg NaOH in Form von Lauge und weitere 20 kg äthylschwefelsaures Natrium hinzu und erhitzt abermals im Autoklaven 6–8 Stunden auf  $180-220^\circ$  (BAUM, D. R. P. 77597; *Frdl.* 4, 29). — Schiefe rhombische (HEINTZ, A. 127, 53) Säulen (aus heißem Wasser). F:  $99-101^\circ$  (W.). In Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich (HEINTZ). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt glatt in  $CO_2$  und Diäthylformamid (W.). Wird durch siedende Salzsäure leicht, durch siedendes wäbr. Ammoniak nicht verseift (HEINTZ). Mit  $PCl_5$  entsteht bei möglichst niedriger Temperatur N,N-Diäthyl-oxamidsäurechlorid, das aber beim Erwärmen in CO und N,N-Diäthyl-carbamidsäurechlorid zerfällt (W.). —  $Ca(C_6H_{10}O_3N)_2 + 2 H_2O$ . Nädelchen (aus heißem absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 349; HEINTZ).

**Oxalsäure-äthylester-diäthylamid, N,N-Diäthyl-oxamidsäure-äthylester, N,N-Diäthyl-oxamäthan**  $C_6H_{11}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe o. bei N,N-Diäthyl-oxamidsäure. — Flüssig. Kp:  $250-254^\circ$  (A. W. H., B. 3, 779),  $253-254^\circ$  (W., A. 214, 268); nicht flüchtig mit Wasserdampf; unlöslich in Wasser (W.). — Liefert beim Erhitzen mit Diäthylamin auf  $200^\circ$  im geschlossenen Rohr N,N-Diäthyl-formamid (W.).

**Oxalsäure-amid-diäthylamid, N,N-Diäthyl-oxamid**  $C_6H_{11}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus N,N-Diäthyl-oxamidsäureäthylester und Ammoniak beim Stehen in der Kälte (A. W. HOFMANN, *Proc. Roy. Soc. London* 11, 271; J. 1861, 506). — Säulen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F:  $126-127^\circ$  (WALLACH, A. 214, 261). Sublimiert schon bei ca.  $100^\circ$  (W.). Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei  $266-268^\circ$  (korr.) (W.). Löslicher in Wasser als N,N'-Diäthyl-oxamid (H.). — Gibt mit  $PCl_5$  wenig 4- oder 5-Chlor-1-äthyl-2-methyl-glyoxalin  $C_6H_9N_2Cl$  (Syst. No. 3466) (W.).

**Oxalsäure-äthylamid-diäthylamid, N,N,N'-Triäthyl-oxamid**  $C_8H_{15}O_2N_3 = (C_2H_5)_3N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus N,N-Diäthyl-oxamidsäureester und konz. wäbr. Äthylaminlösung beim Stehen in der Kälte (W., A. 214, 266). — Flüssig. Kp:  $257-259^\circ$ . In jedem Verhältnis mit Wasser mischbar; wird aus der wäbr. Lösung durch  $K_2CO_3$  oder KOH abgeschieden. — Liefert mit  $PCl_5$  wenig 4- oder 5-Chlor-1-äthyl-2-methyl-glyoxalin  $C_6H_9N_2Cl$  (Syst. No. 3466).

**Oxalsäure-diäthylamid-nitril, N,N-Diäthyl-oxamidsäure-nitril, Cyanameisensäure-diäthylamid**  $C_6H_{10}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CN$ . B. Aus N,N-Diäthyl-oxamid (s. o.) durch Destillation mit  $P_2O_5$  (WALLACH, A. 214, 264). — Schwach riechendes Öl. Kp:  $219^\circ$  bis  $220^\circ$ . Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leichter als Wasser und darin wenig löslich. — Gibt mit  $PCl_5$  wenig 4- oder 5-Chlor-1-äthyl-2-methyl-glyoxalin  $C_6H_9N_2Cl$  (Syst. No. 3466).

**Oxalsäure-bis-diäthylamidoxim**  $C_{10}H_{22}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot BrC \cdot CBr$   
 $N(C_2H_5)_2$ . B. Bei längerem Stehen von Dibromfuroxan  $\begin{array}{c} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$  (Syst. No. 4621)

mit Diäthylamin in absol. Äther neben Bis-Diäthylamino-furoxan (WIELAND, B. 42, 4195). — Platten (aus Äther). F:  $71^\circ$ . Beginnt gegen  $100^\circ$  sich zu zersetzen. Leicht löslich außer in Wasser und Gasolin. Löslich in Säuren und Alkalien.

**Oxalsäure-äthylimidohlorid-nitril, Cyanameisensäure-äthylimidohlorid**  $C_4H_7N_2Cl = C_2H_5 \cdot N : CCl \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen von Äthylisocyanid mit Chlorcyan auf  $70^\circ$  (NEF, A. 287, 304). — Stechend riechendes Öl. Kp:  $126^\circ$ .

**Dithiooxalsäure-bis-äthyliminoäthyläther, Isotetraäthyl-dithiooxamid**  $C_{10}H_{20}N_2S_2 = C_2H_5 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot C(S \cdot C_2H_5) : N \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. N,N'-Diäthyl-dithiooxamid (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 2 Mol.-Gew. Äthyljodid (WALLACH, A. 262, 364). — Öl. Destilliert im Vakuum bei  $126-129^\circ$ .

**Malonsäure-bis-äthylamid, N,N'-Diäthyl-malonamid**  $C_7H_{15}O_2N_2 = (C_2H_5 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$ . B. Bei 8-tägigem Stehen von 2 g Äthoxycumalindicarbonsäureester (Syst. No. 2626) mit 30 cem benzolischer 10%iger Äthylaminlösung (HAUSSMANN, A. 285, 97). — Schuppen oder sechseckige Tafeln. F: 149° (WALLACH, KAMENSKI, B. 14, 170). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 995,1 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 55, 265).

**Bernsteinsäure-mono-äthylamid, N-Äthyl-succinamidsäure**  $C_6H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Bariumsalz entsteht beim Erwärmen von N-Äthyl-succinimid (Syst. No. 3201) mit Barytwasser (MENSCHUTKIN, A. 182, 92). —  $Ba(C_6H_{10}O_3N)_2$ . Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

**Diäthylmalonsäure-mono-diäthylamid**  $C_{11}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem amorphen Anhydrid der Diäthylmalonsäure (Bd. II, S. 687) und Diäthylamin bei niedriger Temperatur (EINHORN, v. DRIESBACH, B. 39, 1223; EINHORN, A. 359, 164). — Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 88–90° unter Bildung von  $CO_2$  und Diäthylessigsäure-diäthylamid (E.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, ziemlich schwer in Ligroin und Wasser (E.).

**Fumarsäure-bis-äthylamid, N,N'-Diäthyl-fumaramid**  $C_8H_{15}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Sublimierbare Schuppen. F: 182–183° (WALLACH, KAMENSKI, B. 14, 170).

**Maleinsäure-mono-äthylamid, N-Äthyl-maleinamidsäure**  $C_6H_9O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Aus Maleinsäureanhydrid und Äthylamin (PIUTTI, GIUSTINIANI, G. 26 I, 436). Beim Erhitzen von Maleinsäureäthylimid (Syst. No. 3202) mit Kalilauge (P., G. 18, 485). — Tafelchen (aus verdünntem Alkohol). F: 126° (P., G.). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser (P., G.).

**Isaconitsäure-diäthylester-äthylamid**  $C_{12}H_{21}O_5N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Verbindung  $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot C:CH \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2622) mit 0,5%iger wäbr. Natronlauge (GUTHZEIT, EYSEN, J. pr. [2] 80, 51). — Hellbraunes zersetzliches Öl.

**$\alpha,\gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäure-triäthylester-diäthylamid**  $C_{11}H_{21}O_5N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Äthoxycumalindicarbonsäureester (Syst. No. 2626) und Diäthylamin, gelöst in Äther (HAUSSMANN, A. 285, 101). — Gelbes Öl.

#### e) Äthylaminderivate der Kohlensäure.

**Kohlensäure-methylester-äthylamid, N-Äthyl-carbamidsäure-methylester, N-Äthyl-urethylan**  $C_5H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Chlorameisensäuremethylester und Äthylamin (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 7, 355). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 165°.  $D_{20}^{25}$ : 1,019.

**Kohlensäure-äthylester-äthylamid, N-Äthyl-carbamidsäure-äthylester, N-Äthyl-urethan**  $C_6H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen von Äthylisocyanat mit absolutem Alkohol auf 100° (WURTZ, J. 1854, 565). Aus Äthylamin und Chlorameisensäureäthylester (SCHREINER, J. pr. [2] 21, 125). Aus Propionylazid durch Kochen mit Alkohol (CURTIUS, HILLE, J. pr. [2] 64, 409). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 174–175° (W.), 175–176° (SOHR.), 174–176° (C., H.);  $Kp_{14}$ : 74–75° (O. SCHMIDT, B. 36, 2476; Ph. Ch. 58, 516).  $D_{20}^{25}$ : 0,9862 (W.);  $D_{20}^{25}$ : 0,9813;  $n_D^{20}$ : 1,41938;  $n_D^{25}$ : 1,42192;  $n_D^{30}$ : 1,43194 (SOHR.). — Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol,  $CO_2$  und Äthylamin (W.).

**Hexakis-[N-äthyl-carbamidsäure]-ester des Mannits**  $C_{32}H_{64}O_{12}N_6 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Mannit und Äthylisocyanat bei 130° (MAQUENNE, GOODWIN, C. r. 188, 636; Bl. [3] 81, 434). — F: 270°.

**Kohlensäure-chlorid-äthylamid, Chlorameisensäure-äthylamid, N-Äthyl-carbamidsäure-chlorid**  $C_3H_7ONCl = C_2H_5 \cdot NH \cdot COCl$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Äthylisocyanat oder beim Destillieren von salzsaurem N,N'-Diäthyl-harnstoff (HABICH, LIMPRICHT, A. 109, 107). Durch Leiten von Phosgen über salzsaures Äthylamin bei 250° bis 270° (GATTERMANN, G. SCHMIDT, A. 244, 36). — Stechend riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark zu Tränen reizt (H., L.). Siedet unter Spaltung in  $HCl$  und  $C_2H_5 \cdot$

N:CO bei 92–93° (GAT., SCH.; vgl. GAL, *Bl.* [2] 6, 435, 438). — Wird von Wasser heftig zersetzt in CO<sub>2</sub> und salzsaures Äthylamin (H., L.; GAL). Beim Destillieren über CaO entsteht Äthylisocyanat (GAT., SCH.). Mit Benzol (bezw. Toluol) und AlCl<sub>3</sub> entsteht das Äthylamid der Benzoesäure (bezw. p-Toluylsäure) (GAT., SCH.).

**Kohlensäure-bromid-äthylamid, Bromameisensäure-äthylamid, N-Äthyl-carb-amidsäure-bromid** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONBr = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NH·COBr. B. Aus Äthylisocyanat und Bromwasserstoff (GAL, *Bl.* [2] 6, 437). — Flüssig. Kp: 118–122°. Verhält sich gegen Wasser analog dem Chlorid (s. o.).

**Kohlensäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-harnstoff** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>. B. Aus Äthylisocyanat und Ammoniak (WURTZ, *C. r.* 27, 241; 32, 414; *J.* 1847/1848, 691; A. 80, 346; *J. pr.* [1] 53, 44; A. ch. [3] 42, 43; *Répertoire de chimie pure* 4, 201; LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 9). Aus Äthylammoniumsulfat und Kaliumcyanat (L.). Aus festem Hydroxylamin, das mit etwas absol. Äther überschichtet ist und unverdünntem Äthylsenföhl (S. 123) (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 119). Beim Erhitzen von N'-Oxy-N-äthyl-thioharnstoff (S. 118) in wäbr. oder alkoh. Lösung (KJ., KU.). — Kleine Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 92° (W., *Répertoire de chimie pure* 4, 201; *J.* 1862, 361; L.; HALLER, A. ch. [6] 9, 278), 91° (KJ., KU.). D<sub>15</sub>: 1,213 (L.). Ungemein löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Chloroform und siedendem Benzol (L.); unlöslich in absol. Äther (L.) und in CS<sub>2</sub> (KJ., KU.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 471,9 Cal., bei konst. Druck: 472,2 Cal. (MATTIGNON, A. ch. [6] 28, 79). — Entwickelt beim Erhitzen NH<sub>3</sub> und wenig Äthylamin und hinterläßt einen Rückstand, der hauptsächlich aus Cyanursäurediäthylester besteht (W., *Répertoire de chimie pure* 4, 201; *J.* 1862, 361). Zerfällt mit salpetriger Säure oder mit Natriumhypochlorit in Alkohol, Stickstoff, Wasser und CO<sub>2</sub> (L.). Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte 20%ige wäbr. Lösung von Äthylharnstoff entsteht N,N'-Dichlor-N-äthyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* 95, 132). Beim Nitrieren entsteht N'-Nitro-N-äthyl-harnstoff (vgl. DEGNER, v. PECHMANN, B. 30, 653). Beim Verdunsten der wäbr. Lösung von Äthylharnstoff mit AgNO<sub>3</sub> hinterbleibt Silbercyanat (L.). Äthylharnstoff zerfällt beim Erhitzen mit 1 Mol. Gew. KOH und absol. Alkohol in Kaliumcyanat und Äthylamin (HA.). Gibt mit Benzoin und Eisessig im zugeschmolzenen Rohr bei 160–170° 1-Äthyl-4,5-diphenyl-glyoxalon C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> > CO neben etwas Diphenylglyoxalon (BILTZ, KOSEGARTEN, A. 368, 228). C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C·NH > CO Gibt mit Benzil in Alkohol beim Kochen mit 30%iger wäbr. Kalilauge Äthylidiphenylhydantoin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C·NH > CO (B., Ko., A. 368, 231). — Hg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Kleine Nadeln, fast

unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser (L.). — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub> + HCl (L.). — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub>. Prismen. Schmilzt zwischen 55° und 60° (KJ., KU.), zersetzt sich bei höherer Temperatur (L.). Leicht löslich in Wasser (W., *C. r.* 32, 414; A. 80, 346; *J. pr.* [1] 53, 44; *Répertoire de chimie pure* 4, 201) und Alkohol (L.). — Oxalsaurer Äthylharnstoff. 2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (W., *Répertoire de chimie pure* 4, 202). Tafeln. Schmilzt zwischen 55° und 60° (KJ., KU.). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Wasser (L.).

**Kohlensäure-methylamid-äthylamid, N-Methyl-N'-äthyl-harnstoff** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>3</sub>. B. Aus Methylamin und Äthylisocyanat (WURTZ, *C. r.* 32, 417; A. 80, 349; *J. pr.* [1] 53, 48; *Répertoire de chimie pure* 4, 203). — F: 52–53°. Kp: 266° bis 268°.

Über zwei Präparate, die angeblich zwei verschiedene N-Methyl-N'-äthyl-harnstoffe darstellten, vgl. SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 359.

**Kohlensäure-bis-äthylamid, N,N'-Diäthyl-harnstoff, symm. Diäthylharnstoff** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub> = CO(NH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Äthylisocyanat durch Anlagerung von Äthylamin oder durch Zersetzung mit Wasser (WURTZ, *C. r.* 32, 417; A. 80, 348; *J. pr.* [1] 53, 47; *Répertoire de chimie pure* 4, 202). Triäthylbiuret zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Äthylisocyanat (HABICH, LIMPRICHT, A. 109, 105). Durch Erhitzen von Digujacyl-carbonat mit wäbr. Äthylamin-Lösung (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* 124, 1104). Aus Propionylazid durch siedenden 50%igen Alkohol (CUETIUS, HILLE, *J. pr.* [2] 64, 410). — Anisotrope Tafeln (aus Lignoïn) (C., H.). Nadeln (aus Alkohol) (W.). F: 112,5° (WURTZ, *Répertoire de chimie pure* 4, 202), 107,5–110° (ZOTTA, A. 179, 102), 108° (C., H.), 106° (HA., L.). Kp: 263° (korr.) (WURTZ, *Répertoire de chimie pure* 4, 202), ca. 250° (HA., L.); Kp<sub>28</sub>: ca. 150° (C., H.). D: 1,0415 (SCHÖDDE, B. 13, 1071). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (HA., L.). — Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte gesättigte wäbr. Lösung entsteht N,N'-Dichlor-N,N'-diäthyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* 95, 133). Durch Einw. von nascenter salpetriger Säure entsteht N-Nitroso-N,N'-diäthyl-harnstoff (Z.). Symm. Diäthylharnstoff absorbiert Chlorwasserstoff unter Erwärkung und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse, die bei der Destillation in salzsaures Äthylamin und salzsaures Äthylisocyanat zerfällt (HA., L.). Gibt mit Benzoin und Eisessig im geschlossenen Rohr bei 150°

bis 160° 1.3-Diäthyl-4.5-diphenyl-glyoxalon (BILTZ, KOSEGARTEN, A. 368, 236). Gibt mit Benzil in Alkohol beim Kochen mit 30% iger wäBr. Kalilauge 4.5-Dioxy-1.3-diäthyl-4.5-diphenyl-glyoxalidon-(2)  $C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot N(C_2H_5) > CO$  (B., K.). —  $C_2H_5ON_2 + HNO_3$ . Sehr zerfließliche Prismen (WURTZ).

Bis-[ω-äthyl-ureido]-harnstoff, Methylen-bis-[ω-äthyl-harnstoff]  $C_2H_5O_2N_4 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus N-Äthyl-harnstoff und Formaldehyd in salzsaurer Lösung (EINHORN, HAMBURGER, A. 361, 134). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Oxymethyl-methylen-bis-[ω-äthyl-harnstoff]  $C_6H_{12}O_2N_4 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthylharnstoff und Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von  $Ba(OH)_2$  (EINHORN, HAMBURGER, A. 361, 134). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 168–170° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

N-Äthyl-N'-acetyl-harnstoff  $C_6H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylharnstoff und Acetylchlorid (LEUCKART, J. pr. [2] 21, 31). Aus 1 Mol.-Gew. Äthyl-methyluracil  $CO \cdot CH : C \cdot CH_3$  durch Oxydation mit 2 Mol.-Gew.  $KMnO_4$  in Wasser, neben Äthylloxalursäure (s. u.) (HOEBEL, A. 353, 259). — Dicke Säulen (aus Äther). F: 120° (L.), 123° (H.). Sublimierbar (L.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (L.).

N-Äthyl-N'-propionyl-harnstoff  $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von 2 Mol.-Gew. Propionamid und 1 Mol.-Gew. Brom mit Natronlauge (A. W. HOFMANN, B. 16, 754). — Nadeln. F: 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Kochen mit  $HNO_3$  in Propionsäure und Äthylharnstoff.

N-[Äthylcarbaminy]-oxamidsäure, Oxalsäure-mono-[ω-äthyl-ureid], ω-Äthyl-oxalursäure  $C_6H_8O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. Fußnote auf S. 67. B. Aus 1 Mol.-Gew. α- sowie β-Äthyl-methyluracil  $CO \cdot CH : C \cdot CH_3$  und  $NH \cdot CO \cdot N \cdot C_2H_5$  durch Oxydation mit 2 Mol.-Gew.  $KMnO_4$  (in Wasser) (HOEBEL, A.

353, 259, 260). — Blättchen. Zersetzt sich bei 167–169°.

Äthylsnocinursäure  $C_6H_{12}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $H_2N \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. S. 122.

N-Äthyl-N'-carbaminy-harnstoff, Allophansäure-äthylamid, ω-Äthyl-allophansäureamid, ω-Äthyl-biuret  $C_6H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus N'-Acetoxy-N-Äthyl-oxamid (S. 112) beim Erwärmen mit verd. wäBr. Ammoniak (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, Soc. 81, 1572). — Nadeln (aus Wasser). F: 153°; zersetzt sich heftig bei wenig höherer Temperatur.

N-Äthyl-N'-cyan-harnstoff, ω-Äthyl-allophansäurenitril, [Äthylcarbaminy]-cyanamid  $C_6H_8ON_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ . B. Die Natriumverbindung entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid mit Äthylisocyanat; aus ihrer wäBr. Lösung fällt man das [Äthylcarbaminy]-cyanamid durch Säuren (WUNDERLICH, B. 19, 449). — Krystallinisch. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder in Gegenwart von Säuren unter Abspaltung von Cyanamid. — Natriumverbindung. Wenig löslich in Alkohol. —  $Cu(C_2H_5ON)_2 + 5H_2O$ . Smaragdgrüne Prismen (HECHT, B. 25, 820). Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. —  $AgC_2H_5ON_2$  (W.).

N-Äthyl-N'-thiocarbaminy-harnstoff, Thioallophansäure-äthylamid, ω-Äthyl-thiobiuret  $C_6H_8ON_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Wie bei ω-Methyl-thiobiuret (s. S. 67) (HECHT, B. 25, 751). — Prismen. F: 184° (Zers.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Eisessig; sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol; unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin. Schmeckt intensiv bitter.

Äthylecyanamid  $C_6H_8N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CN$  bezw.  $C_2H_5 \cdot N : C : NH$ . B. Durch Einw. von Chloreyan auf Äthylamin (CAHOUES, CLOEZ, A. 90, 95). Durch Einw. von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd auf Äthylthioharnstoff (A. W. HOFMANN, B. 3, 265). — Darst. Aus Äthylamin, Kaliumcyanid und Brom in Essigester und wenig Wasser bei 5° (Mc KEE, Am. 36, 211). — Sirup. Neutral (H.). Polymerisiert sich beim wiederholten Eindampfen der wäBr. Lösung zu dem alkalisch reagierenden Triäthylmelamin (H.).

N,N'-Diäthyl-guanidin  $C_6H_{12}N_3 = (C_2H_5 \cdot NH)_2C : NH$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen von S-Methyl-N,N'-diäthyl-isothioharnstoff mit Ammoniak auf 100°; man verjagt das gleichzeitig gebildete Mercaptan durch Erhitzen im Wasserbade (NOAH, B. 23, 2196). — Hellgelbes

Öl. Löslich in Alkohol und Äther. — Zieht begierig  $\text{CO}_2$  an. —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Monoklin-prismatische (HAUSHOFER, *Z. Kr.* 7, 283; *J.* 1882, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 575) Krystalle. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**ω-Äthyl-biguanid**  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{NH}_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 8-stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) mit salzsaurem Äthylamin im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 9, 229). Das Kupfersulfatsalz entsteht aus Dicyandiamid,  $\text{CuSO}_4$  und Äthylamin in Wasser beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$ ; man zerlegt es mit der berechneten Menge Barytwasser und dampft das Filtrat im Vakuum ein (EMICH, *M.* 4, 396). — Äußerst zerfließliche, krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (E.). — Entwickelt beim Erhitzen  $\text{NH}_3$  und Äthylamin (E.). — Äthylbiguanidkupfer  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_5)_2$ . Granat- bis karminrote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung reagiert stark alkalisch und gibt mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  einen Niederschlag der Kupfersulfatverbindung (E.). — Äthylbiguanidnickel  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_5)_2$  (bei  $105^\circ$ ). Hellorange feinkörnige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (E.). —  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 + \text{HCl}$ . Sechseckige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (E.). —  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 + 2\text{HCl}$ . Gleicht dem Monohydrochlorid (E.). —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Kleine rhombische (PALLOS, *M.* 4, 402) Krystalle. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und schmilzt dann bei  $180^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (E.). —  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Glasglänzende Krystalle. 100 Tle. kalten Wassers lösen 4,0 Tle. des krystallisierten Salzes (E.). —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 + \text{CuSO}_4$ . Darst. Man löst erst 7 Tle. krystallisierten Kupfervitriol und dann 5 Tle. Dicyandiamid in 40 Tln. wäßr. 20%igem Äthylamin und erhitzt die Lösung im geschlossenen Rohr einige Stunden lang auf  $100^\circ$  (EMICH). Krystallisiert aus heißen Lösungen beim Erkalten in wasserfreien, karminroten, starkglänzenden Krystallkörnern und aus kalten Lösungen mit  $1\text{H}_2\text{O}$  in rosenroten mikroskopischen Nadeln. 1 Tl. löst sich in 4670 Tln. kaltem Wasser. —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5 + \text{NiSO}_4$  (bei  $115^\circ$ ). Gelber körniger Niederschlag (E.). — Pikrate s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Kohlensäure-äthylamid-hydroxylamid, N'-Oxy-N-äthyl-harnstoff**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ . B. Aus Äthylisocyanat und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur (FRANCESCONI, PARROZZANI, *G.* 31 II, 344). — F:  $129^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

**Kohlensäure-äthylamid-nitramid, N'-Nitro-N-äthyl-harnstoff**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$ . B. Man trägt unterhalb  $-5^\circ$  in die unter Kühlung und Umrühren bereitete Lösung von 5 g N-Äthyl-harnstoff in 50 ccm reiner konz. Schwefelsäure 5 g Äthylnitrat ein; man läßt  $\frac{3}{4}$  Stunden lang unterhalb  $-5^\circ$  stehen, gießt auf Eis und extrahiert 3mal mit Äther (THIELE, LACHMAN, *A.* 288, 285). Zur Reinigung wird das Ammoniumsalz dargestellt. — Lange hygroscopische Nadeln (aus Äther). F: ca.  $130-131^\circ$  (T., L.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther (T., L.). — Liefert mit Kali Äthylamin (T., L.). Wird von Diazomethan in Äthylisocyanat und Methyl- bzw. Dimethyl-nitramin zerlegt (DEGENER, v. PECHMANN, *B.* 30, 653). —  $\text{AgC}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$ . Blätter. Leicht löslich in Wasser (T., L.).

**Thiokohlensäure-mono-äthylamid, N-Äthyl-thiocarbamidsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONS} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{SH}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{OH}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{SH})$ . B. Das Äthylaminsalz entsteht beim Einleiten von COS in eine äther. Lösung von Äthylamin (ANSCHÜTZ, *A.* 359, 205). —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONS})_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Äthylaminsalz in Wasser und 1 Mol.-Gew.  $\text{HgCl}_2$  in Aceton. Weißer Niederschlag. Löslich in Alkohol und Äther. Gibt beim Erhitzen auf  $156-160^\circ$  N,N'-Diäthyl-harnstoff. —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONS})_2 + \text{HgCl}_2$  oder  $\text{ClHg}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{ONS}$ . B. Aus dem Äthylaminsalz in Wasser und der äquimolekularen Menge  $\text{HgCl}_2$  in Aceton. Weißer Niederschlag. Gibt beim Erhitzen Äthylisocyanat. — Äthylaminsalz  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONS} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}$ . Nadeln. F:  $88-89^\circ$ . Sehr hygroscopisch. Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Thiokohlensäure-O-äthylester-äthylamid, N-Äthyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONS} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Äthylsenföl und absol. Alkohol bei  $110^\circ$  (A. W. HOFMANN, *B.* 2, 117). — Lauchartig riechendes Öl. Kp:  $204-208^\circ$ . — Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Alkohol,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Äthylamin. Mit konz. Schwefelsäure entsteht Kohlenoxysulfid.

**Thiokohlensäure-S-äthylester-äthylamid, N-Äthyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONS} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Äthylmercaptan und Äthylisocyanat bei  $120^\circ$  (A. W. H., *B.* 2, 118). — Öl. Kp:  $204-208^\circ$ . Schwerer als Wasser. — Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren in Mercaptan,  $\text{CO}_2$  und Äthylamin.

**Thiokohlensäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-thioharnstoff**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus Äthylsenföl und Ammoniak (A. W. H., *B.* 1, 27). Beim Erhitzen von Äthylammoniumrhodanid auf  $130-150^\circ$  (SALKOWSKI, *B.* 26, 2500). — Nadeln. F:  $113^\circ$

(A. W. H., B. 18, 2788). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, in warmem Benzol etwas leichter löslich als in kaltem (A. W. H., B. 18, 2788). — Wird in absol.-alkoh. Lösung durch  $HgO$  leicht entschwefelt: es bilden sich Isotriäthylmelamin (Syst. No. 3889) und  $HgS$  (A. W. H., B. 18, 2788). Salpetrige Säure erzeugt Äthylsenföl (DIXON, Soc. 61, 525). —  $4C_2H_5N_2S + PtCl_2$ . Krystallkörner. Schwer löslich in kaltem Wasser (KURNAKOW, Ж. 25, 582; J. pr. [2] 50, 499).

**Thiokohlensäure-methylamid-äthylamid, N-Methyl-N'-äthyl-thioharnstoff**  
 $C_4H_{10}N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . Krystallinisch. F:  $54^\circ$  (A. W. HOFMANN, B. 1, 27).

**Thiokohlensäure-dimethylamid-äthylamid, N,N-Dimethyl-N'-äthyl-thioharnstoff**  
 $C_5H_{12}N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ . Nadeln. F:  $37-37,5^\circ$  (BILLET, B. 26, 1686).

**Thiokohlensäure-bis-äthylamid, N,N'-Diäthyl-thioharnstoff**  
 $C_6H_{14}N_2S = (C_2H_5 \cdot NH)_2CS$ . B. Aus Äthylsenföl und Äthylamin (A. W. HOFMANN, B. 1, 27). Beim Erhitzen des äthyl-dithiocarbaminsäuren Äthylamins mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf  $110^\circ$  bis  $120^\circ$  (A. W. H., B. 1, 26). Bei der Einw. von  $H_2S$  auf Äthylsenföl (PONZIO, G. 26 I, 326; ANSCHÜTZ, A. 371, 216). — Krystalle. F:  $77^\circ$  (A. W. H., B. 1, 26). Löslich in Alkohol und Wasser (A. W. H., B. 1, 26). — Zerfällt bei der Destillation mit Phosphorperoxyd in Äthylamin und Äthylsenföl (A. W. H., B. 1, 26). Jod wirkt auf eine heiße alkoholische Lösung von N,N'-Diäthyl-thioharnstoff ein und scheidet Schwefel ab, erzeugt aber kein Äthylsenföl (RUDNEW, Ж. 10, 191). Geht beim Behandeln mit  $HgO$  in N,N'-Diäthyl-harnstoff über; erfolgt die Einw. von  $HgO$  in Gegenwart von Äthylamin, so entsteht N,N'-Triäthylguanidin (A. W. H., B. 2, 601). Äthylendibromid erzeugt bei  $100^\circ$  das Dihydrobromid der Verbindung  $C_2H_5N_2S$  (S. 125) und bei höherer Temperatur N,N'-Diäthyl-äthylenspseudothioharnstoff  

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 - N(C_2H_5) - S - C \cdot N \cdot C_2H_5 \end{array}$$
 (NOAH, B. 23, 2198). Trimethylenbromid erzeugt die Verbindung  $C_3H_7N_2S$  (S. 125) (N.). —  $4C_2H_5N_2S + PtCl_2$ . Gelbe Täfelchen (KURNAKOW, Ж. 25, 582; J. pr. [2] 50, 499).

**N-Äthyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N-Äthyl-thioallophansäure-methylester**  
 $C_5H_{10}O_2N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Carbomethoxythiocarbimid und Äthylamin (D., Soc. 69, 330). — F:  $79-80^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther.

**N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoff**  
 $C_4H_8N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CN$ . B. Die Natriumverbindung entsteht durch Zusatz von Äthylsenföl zu einer alkoh. Lösung von Natriumcyanamid; sie liefert mit Säuren in wäsr. Lösung den freien N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoff (WUNDERLICH, B. 19, 449). — Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder in Gegenwart freier Säure in Cyanamid und Äthylsenföl. —  $NaC_2H_4N_2S$ . Krystalle.

**Dithioallophansäure-äthylamid, ω-Äthyl-dithiobiuret**  
 $C_4H_8N_2S_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Man gibt zu einer alkoh. Lösung von Natriumcyanamid Äthylsenföl, löst den Rückstand der alkoh. Lösung in Wasser, gibt  $NH_4Cl$  hinzu und behandelt die siedende wäsr. Lösung mit  $NH_3$  und  $H_2S$  (HECHT, B. 25, 753). — Glasglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $175^\circ$  (Zers.).

**S-Methyl-N-äthyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  
 $C_4H_8N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot CN$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, Am. Soc. 25, 719. — B. Aus der Natriumverbindung des N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Methyljodid in Alkohol (WUNDERLICH, B. 19, 451). — Krystalle. F:  $162^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

**N,S-Diäthyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  
 $C_6H_{12}N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot CN$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, Am. Soc. 25, 719. — B. Aus der Natriumverbindung des N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Äthyljodid in alkoh. Lösung (HECHT, B. 23, 1660). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $98,2^\circ$ .

**N-Äthyl-S-propyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  
 $C_7H_{14}N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot CN$ . Zur Konstitution vgl. WH., J., Am. Soc. 25, 719. — B. Analog den beiden voranstehenden Verbindungen (HECHT, B. 23, 1660). — Feine Nadeln oder Blättchen. F:  $74,7^\circ$ .

**N-Äthyl-S-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  
 $C_7H_{12}N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot ON$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, Am. Soc. 25, 719. — B. Aus der Natriumverbindung des N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Allyljodid (HECHT, B. 23, 1661). — Perlmutterglänzende Blättchen. F:  $81,2^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther,  $CS_2$  und Benzol, sehr leicht in Eisessig, Chloroform und Aceton.

**Thiokohlensäure-äthylamid-hydroxylamid, N'-Oxy-N-äthyl-thioharnstoff**  
 $C_4H_8ON_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH$ . B. Aus festem Hydroxylamin und Äthylsenföl in

ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 119). — Farblose Nadeln. F: 109° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Verpufft beim Berühren mit einem heißen Glasstab. Scheidet in wäbr. oder alkoh. Lösung schon binnen einer Minute Schwefel ab.

Thiokohlensäure-äthylamid-hydrazid, N-Äthyl-thiocarbamidsäure-hydrazid, 4-Äthyl-thiosemicarbasid  $C_2H_5N_3S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Beim Eintragen von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Äthylsenföl in die alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat unter Kühlung (FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2486). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84° (F., SCH., B. 29, 2486). — Salpetrige Säure erzeugt Äthylaminotriazsulfol

$C_2H_5 \cdot NH \cdot C : N : N : N \cdot S$  (F., SCH., B. 29, 2499). Mit Ameisensäure entsteht 4-Äthyl-1-formyl-thiosemicarbasid (s. u.) (F., SCH., B. 29, 2486).

4-Äthyl-1-formyl-thiosemicarbasid  $C_2H_5ON_3S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . B. Beim Aufkochen von 4-Äthyl-thiosemicarbasid mit wenig überschüssiger krystallisierter Ameisensäure (FREUND, SCHWARZ, B. 29, 2486). — Blättchen (aus Alkohol). F: 163–164°. Unlöslich in Äther.

N.N'-Bis-[äthylthiocarbaminyl]-hydrazin, Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-äthylamid]  $C_4H_{14}N_4S_2 = [C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH -]_2$ . B. Bei mehrstündigem Kochen von 2 Mol.-Gew. Äthylsenföl, gelöst in 4 Tln. Alkohol, mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in Wasser (FREUND, IMGART, B. 28, 951). — Blättchen (aus Fuselöl). Zersetzt sich bei 270°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. — Beim

Erhitzen mit Salzsäure entstehen 3.5-Dithio-4-äthyl-urazol  $C_2H_5 \cdot N \begin{matrix} \swarrow CS \cdot NH \\ \searrow CS \cdot NH \end{matrix}$  (Syst. No. 3888)

und salzsaures 3-Thio-4-äthyl-urazol-äthylimid  $C_2H_5 \cdot N \begin{matrix} \swarrow CS \text{---} NH \\ \searrow C : (N \cdot C_2H_5) \cdot NH \end{matrix}$  (Syst. No. 3888).

Dithiokohlensäure-äthylamid, N-Äthyl-dithiocarbamidsäure  $C_2H_5NS_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS_2H$ . B. Das Äthylaminsalz entsteht aus Äthylamin und Schwefelkohlenstoff (A. W. HOFMANN, B. 1, 25). — Darst. Man versetzt eine im Kältegemisch (aus Eis und Kochsalz) befindliche Lösung von Äthylamin in absol. Äther allmählich mit wenig überschüssigem Schwefelkohlenstoff (RUDNEW, JK. 10, 189). Die freie Säure wird aus dem Äthylaminsalz durch wenig Salzsäure als ein bald krystallinisches erstarrendes Öl gefällt (A. W. H., B. 1, 26). — Durch überschüssige Salzsäure wird sie in  $CS_2$  und Äthylamin zersetzt (A. W. H., B. 1, 26). — Silbersalz. Weißer Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in Silbersulfid und Äthylsenföl zerfällt (A. W. H., B. 1, 170). —  $Hg(C_2H_5NS_2)_2$ . Gelbliche Nadeln. Gibt beim Erhitzen auf 150–160° Äthylsenföl neben  $CS_2$  und N.N'-Diäthyl-thioharnstoff (ANSCHÜTZ, A. 359, 203). — Äthylaminsalz.  $C_2H_5NS_2 + C_2H_5N$ . Sechseckige Tafeln (aus Alkohol). F: 103° (A. W. H., B. 1, 25). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (A. W. H., B. 1, 25), ziemlich schwer in Äther (R.). Zerfällt beim Erwärmen in  $H_2S$  und N.N'-Diäthyl-thioharnstoff (A. W. H., B. 1, 26). Jod wirkt auf eine alkoh. Lösung des Salzes unter Bildung von N.N'-Diäthyl-thiuramdisulfid (s. u.) (v. BRAUN, B. 35, 821).

Bis-[äthylthiocarbaminyl]-disulfid, N.N'-Diäthyl-thiuramdisulfid  $C_6H_{12}N_2S_4 = [C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot S -]_2$ . B. Aus N-äthyl-dithiocarbamidsaurem Äthylamin durch Bromwasser in wäbr. (FREUND, BACHRACH, A. 265, 191) oder Jod in alkoh. (v. BRAUN, B. 35, 819, 821) Lösung. — Nadeln und Schuppen (aus Chloroform + Ligroin). F: 78–79° (F., BA.), 75° (v. BR.). Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol; unlöslich in Ligroin (F., BA.). Unlöslich in Säuren und Alkalien (F., BA.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig in  $H_2S$  und Äthylsenföl (s. dazu v. BRAUN, B. 35, 822). Mit Brom + Chloroform entsteht das Bromadditionsprodukt der Verbindung  $C_2H_5 \cdot N \begin{matrix} \swarrow CS \text{---} S \\ \searrow C : (N \cdot C_2H_5) \cdot S \end{matrix}$  (Syst. No. 4445) (F., BA.).

Kohlensäure-mono-diäthylamid, N.N-Diäthyl-carbamidsäure  $C_6H_{11}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CO_2H$ . Diäthylaminsalz.  $C_6H_{13}O_2N + C_2H_5N$ . B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Diäthylamin im Kohlensäure-Äther-Gemisch (PETERS, B. 40, 1478, 1482). — Prismen. Zersetzt sich zwischen –25° und –15°.

Kohlensäure-äthylester-diäthylamid, N.N-Diäthyl-carbamidsäure-äthylester, N.N-Diäthyl-urethan  $C_6H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Diäthylamin und Chlorameisensäureäthylester (v. BRAUN, B. 36, 2287). Aus Chlorameisensäure-diäthylamid und Alkohol (LUMIERE, PERRIN, Bl. [3] 31, 690). — Farbloses Öl. Kp: 169–172° (L., P.), 167° (v. B.); Kp<sub>14</sub>: 62–63° (O. SCHMIDT, B. 36, 2477; Ph. Ch. 58, 517, 524). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9276; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,41836; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,42057; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,43053 (O. SCH.).



**N,N-Diäthyl-carbamidsäure-[symm.-dichlor-isopropyl]-ester**  $C_9H_{15}O_2NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ . B. Aus Chlorameisensäure-diäthylamid und  $\alpha$ -Dichlorhydrin (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] 31, 690). — Flüssig. Kp: 259–261°. Unlöslich in Wasser.

**N,N-Diäthyl-carbamidsäure-diäthylcarbinester**  $C_{10}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$ . B. Aus Chlorameisensäure-diäthylamid und Diäthylcarbinol (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] 31, 690). — Flüssig. Kp: 206–208°. Unlöslich in Wasser.

**N,N-Diäthyl-carbamidsäureester des Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -diäthyläthers**, Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -diäthylin- $\beta$ -diäthylcarbammat  $C_{15}H_{25}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Chlorameisensäure-diäthylamid und Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -diäthyläther (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] 31, 691). — Flüssig. Kp: 260–262°. Unlöslich in Wasser.

**Kohlensäure-chlorid-diäthylamid, N,N-Diäthyl-carbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-diäthylamid**  $C_5H_{10}ONCl = (C_2H_5)_2N \cdot COCl$ . B. Aus salzsaurem Diäthylamin und Phosgen bei höherer Temperatur (HANTZSCH, SAUER, *A.* 299, 90). Aus Diäthylamin in Benzollösung durch Phosgen in Toluollösung (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] 31, 689). Bei der Destillation von Diäthylloxamidsäure mit  $PCl_5$  (WALLACH, *A.* 214, 274). — Flüssig. Kp: 186° (H., S.), 187–190° (L., P.), 190–195° (W.). — Wird von Wasser in  $CO_2$  und salzsaure Diäthylsäure-diäthylamid (W.). Beim Erwärmen mit Alkohol entsteht N,N-Diäthylurethan (L., P.). Analog verläuft die Reaktion mit Phenolen (L., P.). Mit Diäthylamin entsteht N,N,N',N'-Tetraäthyl-harnstoff (W.).

**Kohlensäure-amid-diäthylamid, N,N-Diäthyl-harnstoff, asymm. Diäthylharnstoff**  $C_5H_{11}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Diäthylaminsalz und Kaliumcyanat (VOLHARD, *A.* 119, 360). — Nadeln (aus Äther). F: 70° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 122), 74° (V. D. ZANDE, *R.* 8, 226). Zerfließlich (v. D. Z.). Außerordentlich leicht löslich in Wasser (v. D. Z.; DARAPSKY, *J. pr.* [2] 76, 464); sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin (v. D. Z.). 100 Tle. Äther lösen bei 22° 2,61 Tle. und bei 26° 3,52 Tle. (v. D. Z.). — Zerfällt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge absol.-alkoh. Kalilauge in Diäthylamin und Kaliumcyanat (HALLE, *A. ch.* [6] 9, 280). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Cyanursäure (v. D. Z., *R.* 8, 235). — Schmeckt sehr süß (F.; D.). — Oxalat  $2C_5H_{11}ON_2 + C_2H_2O_4$ . Zersetzt sich bei 122° (v. D. Z.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Kohlensäure-äthylamid-diäthylamid, N,N,N'-Triäthyl-harnstoff**  $C_7H_{16}ON_2 = (C_2H_5)_3N \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthylisocyanat und Diäthylamin (WURTZ, *Répertoire de chimie pure* 4, 203; A. W. HOFMANN, *J.* 1862, 334). Aus 7,7 g N,N-Diäthyl-carbamidsäure-chlorid in 30 ccm Äther und 5,2 g Äthylamin in 30 ccm Äther unter Kühlung (EINHORN, HAMBURGER, *A.* 361, 138). — Prismen (aus Petroläther). F: 63° (A. W. Ho.), 65° (E., Ha.). Kp: 223° (korr.) (A. W. Ho.), ca. 235° (W.).

**Kohlensäure-bis-diäthylamid, N,N,N',N'-Tetraäthyl-harnstoff**  $C_9H_{20}ON_2 = [(C_2H_5)_2N]_2CO$ . B. Beim Einleiten von  $COCl_2$  in eine Lösung von Diäthylamin in Ligroin (MICHLER, *B.* 8, 1664). Aus N,N-Diäthyl-carbamidsäurechlorid und Diäthylamin (WALLACH, *A.* 214, 275). — Flüssig. Riecht pfefferminzartig (W.). Kp: 205° (M.), 210–215° (W.). Unlöslich in Wasser (W.). Löslich in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar (M.).

**Äthyliden-bis-[N,N-diäthyl-harnstoff]**  $C_{12}H_{26}O_2N_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot NH]_2CH \cdot CH_2$ . B. Bei 1-tägigem Stehen von N,N-Diäthyl-harnstoff mit Acetaldehyd in Äther (v. D. ZANDE, *R.* 8, 237). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 144°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, viel weniger in Äther.

**N,N-Diäthyl-N'-[ $\beta,\beta,\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-harnstoff, Chloral-N,N-diäthyl-harnstoff**  $C_7H_{13}O_2N_2Cl_3 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ . Große Krystalle (aus Äther). F: 142° (v. D. ZANDE, *R.* 8, 240).

**Önanthyliden-bis-[N,N-diäthyl-harnstoff]**  $C_{17}H_{36}O_2N_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot NH]_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Aus Önanthol und N,N-Diäthyl-harnstoff in Äther (v. D. ZANDE, *R.* 8, 242). — Nadeln (aus Ligroin). F: 95°. Sehr leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

**Diäthylmalonsäure-bis-[N,N-diäthyl-ureid]**  $C_{17}H_{32}O_4N_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO]_2C(C_2H_5)_2$ . B. Aus N,N-Diäthyl-harnstoff und Diäthylmalonylchlorid beim Erhitzen auf 100° und schließlich auf 120–130° (EINHORN, *A.* 359, 182; D. R. P. 193446; C. 1908 I, 1000). — Weiße Nadeln (aus wenig 70%igem Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Äther, siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure Diäthylbarbitursäure.

**Kohlensäure-iminomethyläther-diäthylamid, N,N-Diäthyl-carbamidsäure-iminomethyläther, O-Methyl-N,N-diäthyl-isoharnstoff**  $C_6H_{14}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Diäthylcyanamid und einer methylalkoh. Lösung von Natriummethylat (Mc KEE, *Am.* 36, 210). — Kp<sub>45</sub>: 171–172°. Ist mit Wasser-, Benzol- und Ätherdämpfen flüchtig.

**Kohlensäure-diäthylamid-nitril, N.N-Diäthyl-carbamidsäure-nitril, Diäthylcyanamid**  $C_6H_{10}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CN$ . *B.* Äthylcyanamid zerfällt beim Destillieren in Diäthylcyanamid und eine Verbindung  $C_4H_8N_4$  [fest, Kp: oberhalb 300°] (CAHOUS, CLOEZ, A. 90, 96). Diäthylcyanamid entsteht auch aus Cyanamidsilber und  $C_2H_5I$  (FILETI, SCHIFF, B. 10, 428). Aus Bromcyan und Diäthylamin in Äther (WALLACH, B. 32, 1873). Aus Diäthylamin und KCN in Wasser + Essigester mittels Broms in Essigester bei ca. 5° (Mc KEE, Am. 36, 210). Neben anderen Produkten aus Diäthylaminoacetonitril oder Diäthylaminoessigester und Bromcyan (v. BRAUN, B. 40, 3938, 3939). — Süßlich riechende Flüssigkeit. Kp: 190° (CA., CL.), 186° (F., SCH.); Kp<sub>748</sub>: 188–189° (Mc KEE); Kp<sub>10</sub>: 68° (W.; v. B.). — Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Diäthylamin (CA., CL.). Wird durch Bromwasserstoffsäure zu Diäthylamin verseift (v. B.).

**N.N-Diäthyl-guanidin**  $C_6H_{13}N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . Monoklin-prismatische (HAUSHOFER, Z. Kr. 7, 282; J. 1882, 364; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 571) Krystalle. —  $C_6H_{13}N_3 + HCl$  (ERLENMEYER, B. 14, 1869). Monoklin-prismatische (H., Z. Kr. 6, 133; J. 1881, 330; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 574) Krystalle. Luftbeständig (E.). —  $2C_6H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$  (E.). Triklin-pinakoidale (H., Z. Kr. 6, 134; J. 1881, 330; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 575) Krystalle.

**ω.ω-Diäthyl-biguanid**  $C_6H_{15}N_5 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dicyandiamid mit der äquimolekularen Menge salzsaurem Diäthylamin auf 130°; man isoliert die Verbindung in Form ihres Sulfates. Hierzu behandelt man die Schmelze mit Chloroform und versetzt die wäßr. Lösung des in Chloroform Übergegangenen mit Kupfersulfat und überschüssiger Natronlauge; man löst den entstandenen, aus der Kupferverbindung bestehenden Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, fällt die Lösung nochmals mit Natron, löst den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und versetzt das Filtrat mit viel Alkohol (EMICH, M. 12, 17). — Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 100° wird Diäthylamin abgespalten. —  $C_6H_{15}N_5 + H_2SO_4 + 3H_2O$ . Flache Prismen. Sintert gegen 185°, schmilzt unter Schäumen bei 197°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser.

**Thiokohlensäure-chlorid-diäthylamid, N.N-Diäthyl-thiocarbamidsäure-chlorid**  $C_6H_{10}NCIS = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot Cl$ . *B.* Aus Diäthylamin und Thiophosgen in Chloroform oder Äther (BILLETER, B. 26, 1686; v. BRAUN, B. 36, 2274). — Prismen. F: 46,2–46,5° (Bl.). Kp<sub>16</sub>: 108° (Bl.).

**Thiokohlensäure-amid-diäthylamid, N.N-Diäthyl-thioharnstoff**  $C_6H_{12}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus Diäthylcyanamid und  $H_2S$  in alkoh. Ammoniak (WALLACH, B. 32, 1874). — F: 101–102°.

**Thiokohlensäure-äthylamid-diäthylamid, N.N.N'-Triäthyl-thioharnstoff**  $C_7H_{16}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Diäthylamin und Äthylsenfö (GRODZKI, B. 14, 2754). — Große tafelförmige Krystalle (aus Äther). F: 46° (KURNAKOW, Zh. 25, 582; J. pr. [2] 50, 500). Siedet unter geringer Zersetzung bei 205° (G.). Siedet unzersetzt im Vakuum (G.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). — Wird von kochender Natronlauge nicht verändert, entwickelt aber beim Schmelzen mit Kali Äthylamin und Diäthylamin (G.). Gibt mit  $P_2O_5$  Äthylsenfö (G.). Vereinigt sich mit  $C_2H_5I$  zum Hydrojodid des N.N.N'-S-Tetraäthyl-isothioharnstoffes (S. 124) (G.; vgl. BERTRAM, B. 25, 58). —  $2C_7H_{16}N_2S + PtCl_2$ . Gelbrote Krystallkörner (K.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.). —  $4C_7H_{16}N_2S + PtCl_2$ . Orangerote Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (K.).

**N.N.S-Triäthyl-N'-acetyl-isothioharnstoff**  $C_9H_{18}ON_2S = (C_2H_5)_2N \cdot C(S \cdot C_2H_5) : N \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Dithiokohlensäure-S.S'-diäthylester-[acetyl-imid] (Bd. III, S. 220) und Diäthylamin (WHEELER, JOHNSON, Am. 26, 413). — Gelbes Öl. Kp<sub>21</sub>: 162–164°.

**Dithiokohlensäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-dithiocarbamidsäure**  $C_6H_{11}NS_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CS_2H$ .

**Diäthylaminsalz**  $C_6H_{11}NS_2 + C_4H_{11}N$ . *B.* Aus Diäthylamin und  $CS_2$  (GRODZKI, B. 14, 2756). — Destilliert fast unzersetzt. Wird von Metalloxyden nicht entschweifelt, sondern von ihnen in Diäthylamin und diäthyl-dithiocarbamidsaures Salz zerlegt. Jod bewirkt glatte Spaltung in Diäthylammoniumjodid und N.N.N'-Tetraäthyl-thiurandisulfid (S. 122).

**Dithiokohlensäure-methylester-diäthylamid, N.N-Diäthyl-dithiocarbamidsäure-methylester, N.N-Diäthyl-dithiourethylan**  $C_6H_{13}NS_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man gibt 1 Mol.-Gew.  $CH_3I$  zu einem Gemisch von 2 Mol.-Gew. Diäthylamin in Alkohol und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff (DELÉPINE, Bl. [3] 27, 588). — Kp: 256° (D., Bl. [3] 27, 591). D<sub>4</sub>: 1,09769 (D., Bl. [3] 27, 591). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1268,3 Cal., bei konstantem Druck: 1271,7 Cal. (D., C. r. 136, 452).

**Bis-[diäthylthiocarbaminyl]-disulfid, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-thiuramdisulfid**  
 $C_{16}H_{36}N_2S_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot S -]_2$ . B. Entsteht neben Diäthylammoniumjodid beim Eintragen von Jod in eine alkoh. Lösung von N.N-diäthyl-dithiocarbamidsaurem Diäthylamin (GRODZKI, B. 14, 2756). Durch Elektrolyse von N.N-diäthyl-dithiocarbamidsaurem Diäthylamin, an der Anode (SCHALL, KRASZLER, C. 1899 I, 128). — Krystalle. F: 70° (G.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol und Äther (G.). — Wird von Natronlauge und Salzsäure nicht gelöst und wenig angegriffen (G.). Beim Schmelzen mit Kali entweicht Diäthylamin (G.).

**Bernsteinsäure-äthylureid, Äthylsuccinursäure**  $C_7H_{13}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrstündigem Stehen einer kalt gesättigten wäBr. Lösung von Äthylsuccinylharnstoff (Syst. No. 3616) mit  $\frac{1}{2}$  Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 Tl.  $H_2SO_4$ , 5 Tle. Wasser) (MENSCHUTKIN, A. 178, 206). — Lange Nadeln (aus Alkohol). F: 166,5—167°. Zerfällt bei 180—200° in Succinimid, Wasser und Äthylisocyanat. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Wasser. —  $AgC_7H_{11}O_4N_2$ . Blättchen oder Nadeln (aus heißem Wasser).

**Succinamidsäure-äthylureid, Äthylsuccinursäureamid**  $C_7H_{13}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  oder  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Äthylsuccinylharnstoff (Syst. No. 3616) und alkoh. Ammoniak bei 100° (M., A. 178, 208). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

**Kohlensäure-äthylimid, Isocyansäure-äthylester, Äthylisocyanat, Äthylcarbonimid**  $C_2H_5 \cdot ON = C_2H_5 \cdot N : CO$ . B. Durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat (WURTZ, A. ch. [3] 42, 43). Aus N-Äthyl-carbamidsäurechlorid (S. 114) durch Destillation über ungelöschten Kalk (GATTERMANN, A. 244, 36). Durch spontane Zersetzung der Natriumverbindung des N-Brom-propionamids (Bd. II, S. 244) in Gegenwart von Äther (MAUGUIN, C. r. 149, 792). Aus dem Quecksilberchloriddoppelsalz der N-Äthyl-thiocarbamidsäure beim Erhitzen (ANSCHÜTZ, A. 359, 210). Bei der Einw. von Diazomethan auf N'-Nitro-N-äthylharnstoff (DEGNER, v. FRECHMANN, B. 30, 653). — Bewegliche farblose Flüssigkeit von äußerst stechendem Geruch (W., A. ch. [3] 42, 45).  $Kp_{760}$ : 60° (A.). D: 0,8981 (W., A. ch. [3] 42, 45). Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, Soc. 79, 856. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 424,4 Cal., bei konstantem Vol.: 424,2 Cal. (LEMOULT, A. ch. [7] 16, 354). — Das völlig reine Äthylisocyanat hält sich jahrelang unverändert (W., A. ch. [3] 42, 47). Wird von Triäthylphosphin bei gewöhnlicher Temperatur langsam polymerisiert, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 100°; das polymerisierte Produkt ist kristallinisch, schmilzt bei 95° und ist daher vielleicht identisch mit Triäthylisocyanursäure (A. W. HOFMANN, B. 3, 765). Äthylisocyanat wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180—190° in der Hauptsache zu Methyläthylamin reduziert; als Nebenprodukte entstehen  $NH_3$ , Mono-, Di- und Triäthylamin infolge einer intermediären Bildung von N.N'-Diäthylharnstoff und einer teilweisen sekundären Zersetzung des bei der Reduktion des Diäthylharnstoffs gebildeten Äthylamins in  $NH_3$  und Di- und Triäthylamin (SABATIER, MAILHE, C. r. 144, 824; BL. [4] 1, 616; A. ch. [8] 16, 98). Durch Erhitzen mit  $P_2S_5$  entsteht Äthylsenföl (MICHAEL, PALMER, Am. 6, 259). Mit Wasser erfolgt augenblickliche Zersetzung in  $CO_2$  und N.N'-Diäthylharnstoff (W., A. ch. [3] 42, 47). Bei der Einw. von wäBr. Ammoniak entsteht Äthylharnstoff (W., A. ch. [3] 42, 47). WäBr. Alkali, sowie alkoholisches (HALLER, Bl. [2] 45, 706), bewirkt Spaltung in Äthylamin und Alkylcarbonat (W., A. ch. [3] 42, 47). Äthylisocyanat addiert Alkohol unter Bildung von N-Äthyl-carbamidsäureäthylester (W., A. ch. [3] 42, 48). Natriumäthylat wirkt heftig ein und wandelt das Äthylisocyanat größtenteils in Triäthylisocyanursäure um (A. W. HOFMANN, J. 1861, 515; vgl. A. 103, 353; 115, 275). Eisessig liefert  $CO_2$  und N-Äthyl-acetamid; mit Essigsäureanhydrid erhält man N-Äthyl-diacetamid (W., A. ch. [3] 42, 53). Äthylisocyanat vereinigt sich mit Äthylamin zu N.N'-Diäthylharnstoff, mit Diäthylamin zu N.N.N'-Triäthylharnstoff, während Triäthylamin nicht addiert wird (W., Répert. de chimie pure 4, 199). Lange Zeit in Berührung mit Triäthylamin, geht das Äthylisocyanat in Triäthylisocyanursäure über (A. W. HO., J. 1862, 335). — Die Dämpfe wirken tränen- und hustenerregend (W., A. ch. [3] 42, 46). —  $C_2H_5 \cdot ON + HBr$ . B. Aus dem Äthylcarbylamindibromid (S. 123) in absol. Alkohol (GUILLEMAND, A. ch. [8] 14, 361).

Verbindung  $C_2H_5 \cdot O \cdot N_2$ . B. Aus Äthylisocyanat und Harnstoff bei 100° (A. W. HOFMANN, C. r. 52, 1011; J. 1861, 509). — Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Äther und kalter Kalilauge. — Zerfällt beim Kochen mit Kali in  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Äthylamin.

**Kohlensäure-äthylester-chlorid-äthylimid, Chlorameisensäure-äthylimino-äthyläther, N-Äthyl-chlorformiminoäthyläther**  $C_2H_5ONCl = C_2H_5 \cdot N : CCl \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Eintragen von abgekühltem Äthylhypochlorit (Bd. I, S. 324) in Äthylisocyanid bei  $-10^\circ$  (NEF, A. 287, 301). — Heftig riechendes Öl. Kp:  $126^\circ$ ; Kp<sub>88</sub>:  $63^\circ$ . — Zerfällt leicht in Äthylchlorid und Äthylisocyanat. Wird von Wasser langsam in  $CO_2$ , Äthylchlorid, N-Äthyl-carbamidsäureäthylester und N,N'-Diäthyl-harnstoff zerlegt.

**Kohlensäure-dichlorid-äthylimid, Äthylisocyanid-dichlorid, Äthylcarbylamin-dichlorid**  $C_2H_5NCl_2 = C_2H_5 \cdot N : CCl_2$ . B. Man tröpfelt 5,5 ccm  $SO_2Cl_2$  in ein auf  $-15^\circ$  abgekühltes Gemisch aus 5 ccm Äthylisocyanid und 20 ccm absol. Äther (NEF, A. 280, 298). — Farbloses, sehr stechend riechendes Öl. Kp:  $102^\circ$ .

**Kohlensäure-dibromid-äthylimid, Äthylisocyanid-dibromid, Äthylcarbylamin-dibromid**  $C_2H_5NBr_2 = C_2H_5 \cdot N : CBr_2$ . B. Man trägt in eine Lösung von 5 g Äthylisocyanid in der 20-fachen Menge reinen Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs tropfenweise 15 g Brom gelöst in der gleichen Menge desselben Lösungsmittels ein (TSCHERNIAK, Bl. [2] 30, 185; GUILLEMER, Bl. [3] 31, 606; A. ch. [8] 14, 324). — Farblose oder schwach gelbliche Nadeln. Schmilzt bei  $52-55^\circ$  (unter teilweiser Sublimation) (G., A. ch. [8] 14, 325). Siedet unter einigen Millimetern Druck bei  $84^\circ$  (G., Bl. [3] 31, 607); Kp<sub>10</sub>:  $93^\circ$  (G., A. ch. [8] 14, 325); Kp<sub>165</sub>:  $106^\circ$ ; Kp:  $145-147^\circ$  (G., Bl. [3] 31, 607; A. ch. [8] 14, 325); zersetzt sich bei der geringsten Überhitzung (G., A. ch. [8] 14, 325). — Äußerst unbeständig. Raucht an der Luft, zieht stark unter HBr-Entwicklung Wasser an (G., Bl. [3] 31, 606; A. ch. [8] 14, 325), zerfällt im Vakuum und am Licht allmählich in seine Komponenten (G., Bl. [3] 31, 606). Wird durch Wasser und durch Alkalien in Äthylammoniumbromid,  $CO_2$  und HBr zersetzt (G., Bl. [3] 31, 607; A. ch. [8] 14, 326). Liefert in Schwefelkohlenstofflösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sein Hydrobromid (s. u.) und Äthylsenfö (G., Bl. [3] 31, 607; A. ch. [8] 14, 361). Liefert bei der Einw. von CuS und  $Ag_2S$  bereits in der Kälte Äthylsenfö, bei der Einw. von  $HgO$  Äthylisocyanat (G., Bl. [3] 31, 609). Beim Einleiten von  $NH_3$  in die verd. Chloroformlösung entstehen Ammoniumbromid und die Verbindung

$C_2H_5 \cdot N : C \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} C : N \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3587) (G., Bl. [3] 31, 609). Absoluter Alkohol reagiert

auf die Schwefelkohlenstofflösung unter Bildung von HBr, Äthylbromid, Äthylammoniumbromid und dem Hydrobromid des Äthylisocyanats (G., Bl. [3] 31, 608; A. ch. [8] 14, 362). Bei der Einw. von Anilin entsteht Äthyl-diphenylguanidin  $C_2H_5 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5)_2$  (G., Bl. [3] 33, 652). — Reizt stark die Augen (G., Bl. [3] 31, 607; A. ch. [8] 14, 326). —  $C_2H_5NBr_2 + HCl$ . B. Durch Einleiten von HCl in die Schwefelkohlenstofflösung des Äthylisocyanid-dibromids (G., Bl. [3] 31, 608). Weiße Krystallmasse. Sehr unbeständig (G., A. ch. [8] 14, 362). —  $C_2H_5NBr_2 + HBr$ . B. Entsteht neben Äthylsenfö durch Einleiten von  $H_2S$  in die Schwefelkohlenstofflösung des Äthylisocyaniddibromids (G., Bl. [3] 31, 607; A. ch. [8] 14, 361). Weiße Krystallmasse. Raucht an der Luft, zieht begierig Wasser an und zersetzt sich mit Wasser augenblicklich.

**Kohlensäure-bis-[äthylamid]-äthylimid, N,N',N''-Triäthyl-guanidin**  $C_7H_{17}N_3 = C_2H_5 \cdot N : C(NH \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Kochen einer mit Äthylamin versetzten alkoh. Lösung von N,N'-Diäthyl-thioharnstoff mit  $HgO$  (A. W. HOFMANN, B. 2, 601). Beim Erhitzen von Triäthylisocyanursäure mit Natriumäthylat (A. W. H., J. 1861, 516). Entsteht auch aus Chlorpikrin und Äthylamin (A. W. H., B. 2, 602). — Die freie Base bildet ein Öl von der Zusammensetzung  $C_7H_{17}N_3 + H_2O$  (A. W. H., J. 1861, 516). Besitzt stark alkalische Eigenschaften; zieht  $CO_2$  an (A. W. H., B. 2, 601). Zerfällt bei der Destillation in Diäthyl-harnstoff und Äthylamin (A. W. H., J. 1861, 516) —  $C_7H_{17}N_3 + HCl + AuCl_3$  (A. W. H., J. 1861, 516). —  $2 C_7H_{17}N_3 + 2 HCl + PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Krystallplatten. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (A. W. H., B. 2, 601).

**Thiokohlensäure-äthylimid, Äthylisothiocyant, Äthylsenfö**  $C_2H_5NS = C_2H_5 \cdot N : CS$ . B. Entsteht in sehr kleiner Menge neben Äthylrhodanid und viel einer roten quecksilberhaltigen Verbindung beim Erhitzen von Quecksilberrhodanid mit  $C_2H_5I$  auf  $180^\circ$  (MICHAEL, Am. 1, 417; vgl. SCHLAGDENHAUFFEN, A. ch. [3] 56, 299). Aus Äthylisocyanat und  $P_4S_3$  (M., PALMER, Am. 6, 259). Durch Erhitzen von Äthylisocyanid mit Schwefel in  $CS_2$  auf  $110-120^\circ$  (NEF, A. 280, 296). Aus Äthylamin in wäßr. Lösung durch  $CSCl_2$  (RATKE, A. 167, 218). Aus dem trocknen Quecksilbersalz der N-Äthyl-dithiocarbamidsäure bei  $150^\circ$  bis  $160^\circ$  in schlechter Ausbeute (ANSCHÜTZ, A. 359, 205). Beim Destillieren von N,N'-Diäthyl-thioharnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure (A. W. HOFMANN, B. 1, 26). — Darst. Durch Einw. von  $AgNO_3$  oder besser von  $HgCl_2$  auf eine Lösung von N-äthyl-dithiocarbamidsäurem Äthylamin, dem Produkt der Reaktion von  $CS_2$  mit Äthylamin (A. W. HOFMANN, B. 1, 170; s. dazu: PONZIO, G. 26 I, 323; DELÉPINE, Bl. [4] 3, 641; ANSCHÜTZ, A. 371, 217). Man oxydiert 2 Mol.-Gew. N-äthyl-dithiocarbamidsäures Äthylamin in alkoh. Lösung

mit 2 At.-Gew. Jod zu Diäthylthiuramdisulfid, verwandelt dieses durch Zusatz von Natriumäthylat in das Natriumsalz des Diäthylisothiuramdisulfids und oxydiert nochmals mit (2 At.-Gew.) Jod:  $[C_2H_5 \cdot N : C(SNa) \cdot S]_2 + 2I = 2NaI + 2S + 2C_2H_5 \cdot N : CS$  (A. W. Ho., B. 2, 452; RUDNEW, B. 11, 987; v. BRAUN, B. 35, 818, 829).

Farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. F:  $-5,9^\circ$  (korr.) (SCHNEIDER, Ph. Ch. 19, 158).  $Kp_{760}$ :  $131,5-132^\circ$  (BERTHELOT, C. r. 180, 445);  $Kp_{750,33}$  (reduz. auf  $0^\circ$ ):  $131-132,1^\circ$  (korr.) (NASINI, SCALA, G. 17, 68);  $Kp_{733,3}$ :  $131,2^\circ$  (KAHLENBERG, Ph. Ch. 46, 64).  $D_{20}^{25}$ : 1,0194 (WALDEN, Ph. Ch. 55, 228);  $D_0$ : 1,0192 (BUFF, B. 1, 206);  $D_{20}^{25}$ : 1,0035 (HAWTHORNE, Soc. 89, 563);  $D_{20}^{25}$ : 1,0030 (GLADSTONE, Soc. 59, 293);  $D_{18}^{25}$ : 1,0030 (GL., Soc. 45, 247);  $D_{20}^{25}$ : 0,9972 (BUFF);  $D_{20}^{25}$ : 0,99525 (N., SCA.);  $D_{20}^{25}$ : 0,9938 (W., Ph. Ch. 55, 228);  $D_{20}^{25}$ : 0,8763 (BUFF). — Lösungsvermögen, Ionisierungsvermögen: KAH.; W., Ph. Ch. 54, 199. —  $n_D^{20}$ : 1,5142 (GL., Soc. 45, 247), 1,5145 (HAW.). Molekularrefraktion und -Dispersion: N., SCA.; GL., Soc. 59, 296; HAW. — Innere Reibung bei  $0^\circ$  und  $25^\circ$ : W., Ph. Ch. 55, 228. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.:  $+602,8$  Cal., bei konstantem Druck:  $+604,1$  Cal. (BERTH.). Dielektrizitätskonstante: KAH.; W., Ph. Ch. 46, 179; EGGERS, C. 1904 I, 1390. — Elektrisches Leitvermögen: KAH.; W., Ph. Ch. 46, 157.

Mit Brom in Chloroform und Alkohol unter Kühlung entsteht das Tribromid des 2-Äthylimino-1-äthyl-3,4-disulfazolidons-(5)  $C_2H_5 \cdot N : C \equiv N \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 4445) (FREUND, BACH-

BACH, A. 285, 184; vgl. HANTZSCH, WOLFEKAMP, A. 331, 279). Brom in Ligroin führt zu dem Bromadditionsprodukt des 2-Äthylimino-5-thio-1-äthyl-3,4-disulfazolidins  $C_2H_5 \cdot N : C \equiv N \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 4445) (F., BA., A. 285, 190; vgl. HAN., WO., A. 331, 281).

**S · S · CS**  
Durch Reduktion von Äthylsenföf mit Zink und Salzsäure in Alkohol entstehen Äthylamin und Trithioformaldehyd (Syst. No. 2952); daneben bilden sich Methyläthylamin und  $H_2S$  (A. W. Ho., B. 1, 176). Erhitzen mit Wasser auf  $200^\circ$  oder mit konz. Salzsäure auf  $100^\circ$  bewirkt Spaltung in Äthylamin,  $CO_2$  und  $H_2S$  (A. W. Ho., B. 1, 180). Konz. Schwefelsäure reagiert unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; sie spaltet dabei in Äthylamin und  $COS$  (A. W. Ho., B. 1, 181). Salpetersäure spaltet ebenfalls Äthylamin ab, während der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird (A. W. Ho., B. 1, 183). Schwefelwasserstoff liefert bei  $40^\circ$   $CS_2$  und  $N,N'$ -Diäthyl-thioharnstoff (S. 118) (ANSCHÜTZ, A. 371, 216; vgl. PONZIO, G. 26 I, 326), während bei gewöhnlicher Temperatur in langsamerer Reaktion das Äthylaminsalz der  $N$ -Äthyl-dithiocarbaminsäure (S. 119) gebildet wird (A.). Äthylsenföf vereinigt sich mit Ammoniak zu  $N$ -Äthyl-thioharnstoff, mit Äthylamin zu  $N,N'$ -Diäthyl-thioharnstoff (A. W. Ho., B. 1, 27), mit Diäthylamin zu  $N,N,N'$ -Triäthyl-thioharnstoff (GRODZKI, B. 14, 2755). Vereinigt sich mit Hydroxylamin zu  $N'$ -Oxy- $N$ -äthyl-thioharnstoff, mit  $\beta$ -Äthyl-hydroxylamin zu  $N$ -Oxy- $N,N'$ -diäthyl-thioharnstoff (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 119, 122). Vereinigt sich mit Alkohol bei  $110^\circ$  zu  $N$ -Äthyl-thiocarbaminsäureäthylester (A. W. Ho., B. 2, 117). Verbindet sich mit Natrium-cyanamid zum Natriumsalz des  $N$ -Äthyl- $N'$ -cyan-thioharnstoffs (WUNDELBICH, B. 19, 449). Gibt mit  $\beta$ -Amino-eronsäure-äthylester beim Erhitzen im Wasserbade die Verbindung  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$  (BEHREND, HENNICKE, A. 344, 23). Einw. von Aldehydammoniak: DIXON, Soc. 53, 414. — Erzeugt auf der Haut einen brennenden Schmerz (A. W. Ho., B. 1, 26).

**S-Methyl- $N,N'$ -diäthyl-isothiopharnstoff**  $C_6H_{14}N_2S = C_2H_5 \cdot N : C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrojodid entsteht aus  $N,N'$ -Diäthyl-thioharnstoff und Methyljodid; man zersetzt es mit Natronlauge (NOAH, B. 23, 2195). — Unangenehm riechendes Öl. Erstarrt im Kältemisch. Löslich in Wasser, Äther und Äther. — Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen Diäthylguanidin und Methylmercaptan. —  $C_6H_{14}N_2S + HI$ . Krystallmasse. —  $2 C_6H_{14}N_2S + 2 HCl + PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Blättchen. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**$N,N'$ -S-Triäthyl-isothiopharnstoff**  $C_7H_{16}N_2S = C_2H_5 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Man erhitzt  $N,N'$ -Diäthyl-thioharnstoff und Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (NOAH, B. 23, 2197). —  $2 C_7H_{16}N_2S + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystallinisch. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**$N,N,N'$ -S-Tetraäthyl-isothiopharnstoff**  $C_8H_{20}N_2S = C_2H_5 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$ . Zur Konstitution vgl. BERTRAM, B. 25, 57. — B. Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von  $N,N,N'$ -Triäthyl-thioharnstoff mit  $C_2H_5I$  auf  $100^\circ$ ; man zersetzt es durch Natronlauge (GRODZKI, B. 14, 2757). — Flüssig. Kp:  $216^\circ$ .  $D_{20}^{25}$ : 0,9345. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren. — Starke Base; bläut Lackmuspapier und treibt  $NH_3$  aus. Sehr beständig. Wird von Natronlauge nicht verändert. Beim Schmelzen mit Kali entweicht Diäthylamin. Rauchende Salzsäure ist in der Kälte ohne Wirkung. Entwickelt mit  $P_2O_5$  kein Senföf. — Hydrojodid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

**N,N'-Diäthyl-S-propyl-isothioharnstoff**  $C_5H_{15}N_2S = C_2H_5 \cdot N : C(S \cdot C_3H_7) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus N,N'-Diäthyl-thioharnstoff und Propyljodid analog den vorausgehenden Verbindungen (NOAH, B. 23, 2197). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**N,N'-Diäthyl-S-isoamyl-isothioharnstoff**  $C_{10}H_{22}N_2S = C_2H_5 \cdot N : C(S \cdot C_5H_{11}) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Gelbes Öl (NOAH, B. 23, 2197).

**N,N'-Diäthyl-S-allyl-isothioharnstoff**  $C_8H_{16}N_2S = C_2H_5 \cdot N : C(S \cdot C_3H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Öl (NOAH, B. 23, 2197).

**Verbindung**  $C_{13}H_{28}N_4S_2 = [-CH_2 \cdot S \cdot C(NH \cdot C_2H_5) : N \cdot C_2H_5]_2$ . B. Das Bis-hydrobromid entsteht beim Erhitzen von 5 g N,N'-Diäthyl-thioharnstoff mit 40 g Äthylbromid auf dem Wasserbade am Kühler; man zersetzt es mit Natronlauge (NOAH, B. 23, 2199). — Gelbes Öl. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Äthylendimercaptan  $C_2H_4(SH)_2$ . —  $C_{13}H_{28}N_4S_2 + 2HBr$ . Seidenglänzende Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F:  $184^\circ$ .

**Verbindung**  $C_{13}H_{28}N_4S_2 = CH_3[CH_2 \cdot S \cdot C(NH \cdot C_2H_5) : N \cdot C_2H_5]_2$ . B. Beim Erwärmen von N,N'-Diäthyl-thioharnstoff mit Trimethylenbromid (NOAH, B. 23, 2200).

**Dithiokohlensäure-dimethylester-äthylimid**  $C_6H_{11}NS_2 = C_2H_5 \cdot N : C(S \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf 1 Mol.-Gew. N-äthyl-dithiocarbamidsaures Äthylamin (aus 1 Mol.-Gew.  $CS_2$  und 2 Mol.-Gew. Äthylamin) (DELEPINE, C. r. 134, 108; BL. [3] 27, 58, 61; A. ch. [7] 29, 109, 125). — Kp:  $201^\circ$  (D., BL. [3] 27, 61).  $D_4^{25}$ : 1,0671 (D., BL. [3] 27, 61). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1126,98 Cal., bei konstantem Druck: 1130,05 Cal. (DELEPINE, C. r. 136, 452). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_6H_{11}NS_2 + HCl + HgCl_2$ . Farblose Nadeln. F:  $112-113^\circ$  (D., BL. [3] 27, 61). —  $C_6H_{11}NS_2 + HCl + 2HgCl_2$ . F:  $88^\circ$  (D., BL. [3] 27, 61). —  $C_6H_{11}NS_2 + HCl + 3HgCl_2$ . F:  $114-115^\circ$  (D., BL. [3] 27, 61; A. ch. [7] 29, 126). —  $C_6H_{11}NS_2 + HI + HgI_2$ . Gelbe Nadeln. F:  $134^\circ$  (D., BL. [3] 27, 61). —  $2C_6H_{11}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . F:  $150^\circ$ . Zersetzt sich in der Mutterlauge unter Bildung von Äthylamin und Methylmercaptan (D., BL. [3] 27, 56, 61).

**Dithiokohlensäure-diäthylester-äthylimid**  $C_7H_{13}NS_2 = C_2H_5 \cdot N : C(S \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Einw. von 2 Mol.-Gew.  $C_2H_5I$  auf 1 Mol.-Gew. N-äthyl-dithiocarbamidsaures Äthylamin (aus 1 Mol.-Gew.  $CS_2$  + 2 Mol.-Gew.  $C_2H_5 \cdot NH_2$ ) (DELEPINE, C. r. 134, 108; BL. [3] 27, 58, 63; A. ch. [7] 29, 109, 128). — Farblose Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp:  $223^\circ$  bis  $224^\circ$  (D., BL. [3] 27, 63).  $D_4^{25}$ : 1,02905;  $D_4^{20}$ : 1,01248 (D., BL. [3] 27, 63). Löslich in Säuren, durch Alkali daraus fällbar (D., BL. [3] 27, 52). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2C_7H_{13}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. F:  $133^\circ$  (D., BL. [3] 27, 63).

**Äthylamindicarbonsäure-bis-äthylamid, N,N',N''-Triäthyl-biuret**  $C_8H_{17}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erwärmen von Triäthylisocyanursäure (Syst. No. 3889) mit Baryt (HABICH, LIMPRICHT, A. 109, 104; NENCKI, B. 9, 1011). — Dickes Öl. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Zersetzt bei der Destillation in Äthylisocyanat und N,N'-Diäthyl-harnstoff.

#### f) Äthylaminderivate weiterer Oxy-carbonsäuren.

**Glykolsäure-äthylamid**  $C_4H_9O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Chloressigsäure-äthylester und alkoh. Äthylamin in der Kälte (HEINTZ, A. 129, 29). — Sirup. Kp: ca.  $250^\circ$ . Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Löslich in Äther. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Zerfällt mit Alkalien schon in der Kälte in Äthylamin und Glykolsäure. Bildet mit Salzsäure eine sirupartige Verbindung, die bei  $100^\circ$  nicht zersetzt wird.

**Milchsäure-äthylamid**  $C_5H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Lactid und wasserfreiem Äthylamin (WURTZ, FRIEDEL, A. ch. [3] 63, 110). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $48^\circ$ . Siedet unzersetzt bei  $260^\circ$ .

**N-Äthyl- $\alpha$ -oxy-isobutyramidin**  $C_6H_{14}ON_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . B. Durch mehrwöchiges Stehen von salzsaurem  $\alpha$ -Oxy-isobutyriminoäther mit Äthylamin in Alkohol (PINNEN, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 135). — Krystallinisch. Sehr hygroscopisch.

**Links-drehendes Oxybernsteinsäure-bis-äthylamid, Bis-äthylamid der 1-Äpfelsäure**  $C_8H_{15}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1-Äpfelsäure-di-äthylester und Äthylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, DONE, Soc. 89, 1862). — Platten oder Nadeln (aus Benzol). F:  $122^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-48,19^\circ$  (in Pyridin;  $p = 4,319$ );  $-58,69^\circ$  (in Methylalkohol;  $p = 4,984$ );  $-61,70^\circ$  (in Eisessig;  $p = 4,170$ ).

**Rechtsdrehendes  $\alpha\alpha'$ -Dioxy-bernsteinsäure-bis-äthylamid, Bis-äthylamid der d-Weinsäure**  $C_8H_{16}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Äthylamin und d-Weinsäure-dimethylester in Alkohol (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* 88, 1361). — Nadeln (aus Essigester + wenig Alkohol). *F*: 210–211° (*F.*, *S.*). Leicht löslich in Wasser und Pyridin, schwer in Alkohol (*F.*, *S.*).  $[\alpha]_D^{20}$ : +137,1° (in Pyridin;  $p = 3,871$ ), +128,6° (in Wasser;  $p = 1,39$ ) (*F.*, *S.*), +138,1° (in Methylalkohol;  $p = 4,997$ ) (*F.*, *Twiss*, *Soc.* 89, 1859).

*g) Äthylaminderivate von Oxo-carbonsäuren.*

**Orthoglyoxylsäure-dichlorid-äthylamid, Dichlor-[äthylamino]-acetaldehyd**  $C_2H_4ONCl_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CHO$ . *B.* Aus der Verbindung  $C_2H_5O_2N_2Cl_2$  (Bd. III, S. 36) und Äthylamin (CECH, *B.* 10, 880). Aus Chloral, Äthylamin und Kaliumcyanid (*C.*). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F*: 45°. Sublimierbar. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien.

**Brenstraubensäure-diäthylamid**  $C_7H_{12}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids und Diäthylamin in Benzol bei Zimmertemperatur (WOHL, *LfS.* *B.* 40, 2315). — Farblose, schwach nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit.  $Kp_{18,3}$ : 100°. Leicht löslich in kaltem Wasser, scheidet sich in der Wärme wieder aus.

**$\gamma\gamma$ -Bis-äthylsulfon-n-valeriansäure-diäthylamid**  $C_{12}H_{22}O_4NS_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf das in Toluollösung durch 2–3-stündiges Erwärmen von  $\gamma\gamma$ -Bis-äthylsulfon-valeriansäure mit  $PCl_5$  dargestellte Chlorid (POSNER, *B.* 32, 2810). — Tafeln (aus heißem Wasser). *F*: 101°. — Wirkt schwächer hypnotisch als Sulfonal.

**$\beta$ -[Äthylimino]-äthan- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäure-äthylester-amid bzw.  $\beta$ -[Äthylamino]-äthyl- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäure-äthylester-amid**  $C_8H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot N : CH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH : C(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Verbindung  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C : CH \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2622) mit alkoh. oder äther. Äthylaminlösung (*GUTHZEIT*, EYSEN, *J. pr.* [2] 80, 47). — Doppelpyramiden (aus Äther). *F*: 102°.

**$\beta$ -[Äthylimino]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester bzw.  $\beta$ -[Äthylamino]- $\alpha$ -cyan-crotonsäure-methylester**  $C_8H_{10}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  bzw.  $C_2H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf  $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -cyan-crotonsäuremethylester (SCHMITT, *Bl.* [3] 31, 341). — *F*: 73°. Sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

**$\beta$ -[Äthylimino]- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester bzw.  $\beta$ -[Äthylamino]- $\alpha$ -cyan-crotonsäure-äthylester**  $C_8H_{10}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Entsteht, neben der Verbindung  $C_8H_{10}O_3N_2$  (S. 94) bei 3- bis 4-stündigem Erhitzen von Cyanacetylessigsäureäthylester mit Äthylaminlösung im geschlossenen Rohr auf 100° (HELD, *A. ch.* [6] 18, 513). — Tafeln (aus Äther). *F*: 67,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Wird von 1 Mol. alkoh. Kali in Äthylamin und Cyanacetylessigester zerlegt.

**[ $\alpha$ -Imino-äthyl]-malonsäure-äthylester-äthylamid bzw. [ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-malonsäure-äthylester-äthylamid**  $C_8H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[C : (NH) \cdot CH_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C[C : (NH_2) \cdot CH_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Amino-äthylidenthio-malonsäureäthylester-äthylamid beim Digerieren mit Silbercarbonat und wenig Alkohol (BEHREND, HENNICKE, *A.* 344, 23). — Wasserfreie Nadelchen (aus Petroläther). *F*: 68–69°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Äther. Löst man die Lösung in Petroläther an der Luft stehen, so krystallisieren kompakte, 1 Mol.  $H_2O$  enthaltende Krystalle, die über  $H_2SO_4$  in die wasserfreien Nadelchen übergehen.

**[ $\alpha$ -Imino-äthyl]-monothiomalonsäure-äthylester-äthylamid bzw. [ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-monothiomalonsäure-äthylester-äthylamid**  $C_8H_{14}O_2N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH[C : (NH) \cdot CH_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C[C : (NH_2) \cdot CH_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Amino-crotonsäureester und Äthylsenföl beim Erhitzen auf 100° (BEHREND, HENNICKE, *A.* 344, 23). — Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 130–131°. Leicht löslich in Alkohol.

**Verbindung**  $C_8H_{12}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot C(O \cdot C_2H_5) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?) s. bei Äthoxycumalindicarbonsäureester, Syst. No. 2626.

*h) Äthylaminderivate von anorganischen Säuren.*

**Unterchlorigsäure-äthylamid, N-Chlor-äthylamin, Äthylchloramin**  $C_2H_5NCl = C_2H_5 \cdot NHCl$ . *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Äthylammoniumchlorid und Natriumhypochlorit (BERG, *A. ch.* [7] 3, 319). — Sehr stechend riechendes Öl. *D*: 1,067. Ziemlich

löslich in Wasser. — Beim Erhitzen, auch schon bei längerem Aufbewahren, entsteht Äthylammoniumchlorid. Wird durch Reduktionsmittel leicht in Äthylamin verwandelt (B., A. ch. [7] 3, 337). Durch mäßig verdünnte Schwefelsäure erfolgt Umwandlung in Äthylamin und Äthylchloramin (B., A. ch. [7] 3, 346).

**Unterschlagsäure-diäthylamid, N-Chlor-diäthylamin, Diäthylchloramin**  $C_4H_{10}NCl = (C_2H_5)_2NCl$ . B. Aus Diäthylamin und Natriumhypochlorit in wäbr. Lösung (BERG, A. ch. [7] 3, 320). — Gelbliches, stechend riechendes Öl. Erstarrt noch nicht bei  $-50^\circ$ .  $Kp_{760}$ :  $91^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,943. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Diäthylammoniumchlorid. Durch Reduktionsmittel entsteht Diäthylamin (B., A. ch. [7] 3, 337). Wird durch Säuren nicht rasch verändert (B., A. ch. [7] 3, 341).

**N-Chlor-N-äthyl-acetamid, N-Chlor-acetyläthylamin**  $C_4H_9ONCl = C_2H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. STIEGLITZ, SLOSSON, B. 34, 1613. — B. Durch Chlorieren von N-Äthyl-acetamid in der Kälte (NORTON, TSCHERNIAK, Bl. [2] 30, 106). — Öl von stechendem und etwas an Campher erinnerndem Geruch (N., T.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Wird aus der wäbr. Lösung durch  $K_2CO_3$  abgeschieden (N., T.). — Zersetzt sich bei der Destillation und beim Stehen (N., T.). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Chloroform, N,N-Dichlor-äthylamin, Äthylisocyanid und etwas Äthylamin (N., T.).

**N,N'-Dichlor-N,N'-diäthyl-oxamid**  $C_6H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_2H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CO \cdot NCl \cdot C_2H_5$ . B. Durch Schütteln von N,N'-Diäthyl-oxamid mit einer Lösung von Natriumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat unter Zusatz von Chloroform (CHATTAWAY, LEWIS, Soc. 89, 161). — Hellgelbe dicke Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzt.

**N,N'-Dichlor-N-äthyl-harnstoff**  $C_3H_8ON_2Cl_2 = C_2H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot NHCl$ . B. Durch Einleiten von Chlor in eine gekühlte 20%ige wäbr. Lösung von N-Äthyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, Soc. 95, 132). — Farbloses zähes Öl. Ziemlich löslich in Wasser. — Wenig beständig. Bei der Einw. von Chlor entsteht N,N'-N'-Trichlor-N-äthyl-harnstoff.

**N,N'-Dichlor-N,N'-diäthyl-harnstoff**  $C_6H_{10}ON_2Cl_2 = (C_2H_5 \cdot NCl)_2CO$ . B. Durch Einleiten von Chlor in eine gekühlte gesättigte wäbr. Lösung von N,N'-Diäthyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, Soc. 95, 133). — Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird durch Wasser leicht zersetzt unter Bildung von  $CO_2$  und Äthylchloramin.

**N,N'-N'-Trichlor-N-äthyl-harnstoff**  $C_3H_8ON_2Cl_3 = C_2H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot NCl_2$ . B. Durch Einleiten von Chlor in eine mit 10 Vol. Wasser überschichtete Lösung von N,N'-Dichlor-N-äthyl-harnstoff in Chloroform (CHATTAWAY, WÜNSCH, Soc. 95, 133). — Hellgelbes Öl von durchdringendem Geruch. — Wird durch warmes Wasser zersetzt unter Bildung von Stickstoff,  $CO_2$ , Chlorstickstoff und Äthylchloramin.

**N,N-Dichlor-äthylamin, Äthylchloramin**  $C_2H_5NCl_2 = C_2H_5 \cdot NCl_2$ . B. Durch Einleiten von Chlor in wäbr. Äthylaminlösung (WURTZ, A. ch. [3] 30, 474; A. 76, 327). — Darst. Man destilliert 100 g salzsaures Äthylamin (in Portionen von je 25 g) mit 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt ist; das Destillat wird nochmals mit 250 g Chlorkalk destilliert, mit Wasser, 50%iger Schwefelsäure, sehr verd. Natronlauge und schließlich nochmals mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert (TSCHERNIAK, B. 9, 146; 32, 3582; vgl. PALOMAA, B. 32, 3343). — Höchst stechend riechendes, goldgelbes Öl. Erstarrt nicht bei  $-30^\circ$  (T., B. 9, 147).  $Kp_{760}$ :  $88-89^\circ$  (T., B. 9, 147);  $Kp$ :  $91^\circ$  (WURTZ; WILM, B. 3, 427).  $D_4^{20}$ : 1,2397;  $D_4^{25}$ : 1,2300 (T., B. 9, 147). Der Dampf detoniert beim Erhitzen (WURTZ). Löst sich in starker Schwefelsäure ohne Veränderung (BERG, A. ch. [7] 3, 340). — Zerfällt bei längerem Aufbewahren in  $HCl$ ,  $NH_4Cl$ , Äthylamin, Chloroform, Acetonitril und Acetylchlorid (KÖHLER, B. 12, 1870). Die reine Substanz ist bei Lichtabschluß haltbar (T., B. 12, 2129; 32, 3582). Zerfällt mit Wasser in Äthylamin und unterschlagene Säure (SELIWANOW, B. 25, 3621). Mit  $H_2S$  entsteht Äthylamin (BAEYER, A. 107, 281). Alkalien zersetzen unter Bildung von Acetonitril bzw. Essigsäure (WURTZ; BERG). Bei der Einw. von Äthylamin entsteht die Verbindung  $C_2H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \\ CH(CH_3) \end{smallmatrix} > NH$  (Syst. No. 3460) (LIPPMANN, REGENSDORFER, B. 30 2053). Zinkdiäthyl bildet Triäthylamin (T., B. 9, 148). Äthylchloramin verhält sich gegen viele Körper wie freies Chlor, gibt z. B. mit Anilin Di- und Trichloranilin, mit p-Toluidin p-Azotoluol, mit Hydrazobenzol Azobenzol (PIERSON, HEUMANN, B. 16, 1047).

**N,N'-Dibrom-N,N'-diäthyl-oxamid**  $C_6H_{10}O_2N_2Br_2 = C_2H_5 \cdot NBr \cdot CO \cdot CO \cdot NBr \cdot C_2H_5$ . B. Durch Schütteln von N,N'-Diäthyl-oxamid mit wäbr. unterbromiger Säure und etwas Chloroform (CHATTAWAY, LEWIS, Soc. 89, 161). — Hellgelbe Platten (aus  $CHCl_3$ ).  $F$ :  $82^\circ$ .

**N,N-Dibrom-äthylamin, Äthylidibromamin**  $C_2H_5NBr_2 = C_2H_5 \cdot NBr_2$ . B. Aus salzsäurem Äthylamin mit überschüssiger Alkalilauge und Brom unter Kühlung (KÜNER,



H. 31, 1045; C. 1900 I, 958). — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin Äthylbromid, Äthylenbromid, Äthylamin und Äthylen.

**N,N-Dijod-äthylamin, Äthylidijodamin**  $C_2H_5NI_2 = C_2H_5 \cdot NI_2$ . B. Durch Einw. von Jod auf Äthylamin in wäßr. Lösung (WURTZ, A. ch. [3] 80, 478; A. 76, 328). — Schwarzblaue Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation unter Jodabscheidung.

**Schwefligsäure-mono-äthylamid, Äthylamin-N-sulfinsäure, N-Äthyl-thionamidsäure**  $C_2H_5O_2NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot SO_2H$ . B. Beim Einleiten von trockenem  $SO_2$  in eine wasserfreie äther. Lösung von Äthylamin (MICHAELIS, STORBECK, A. 274, 192). Durch Einw. von trockenem  $SO_2$  auf wasserfreies Äthylamin bei  $-6^\circ$  (SCHUMANN, Z. a. Ch. 23, 58). — Gelbe, blättrig krystallinische Masse (SCH.). Weißer Niederschlag (M., St.). Äußerst hygroskopisch, äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., St.; SCH.). — Zersetzt sich mit Wasser in Äthylamin, Schwefelsäure, schweflige Säure, Thioschwefelsäure, Trithionsäure und Pentathionsäure (SCH.).

**Äthansulfonsäure-äthylamid**  $C_4H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthylamin und Äthansulfonsäurechlorid (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 5, 277). — Flüssig.  $Kp_{768,5}$ :  $272-273^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,154.

**Äthansulfonsäure-diäthylamid**  $C_6H_{15}O_2NS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthansulfonsäurechlorid und Diäthylamin (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 5, 278). — Flüssig.  $Kp_{770,7}$ :  $254^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,08. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) Äthansulfonsäurenitroäthylamid.

**Schwefligsäure-bis-diäthylamid**  $C_8H_{20}O_2NS = [(C_2H_5)_2N]_2SO$ . B. Aus 1 Mol.-Gew.  $SOCl_2$  und 4 Mol.-Gew. Diäthylamin in äther. Lösung (MICHAELIS, SCHINDLER, B. 28, 1016). — Hellgelbe, bald dunkel werdende Flüssigkeit.  $Kp_{27-28}$ :  $118^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,9854. — Zerfällt mit Wasser und verd. Alkalien allmählich, mit Säuren sofort in  $SO_2$  und Diäthylamin.

**Schwefligsäure-äthylimid, Thionyläthylamin**  $C_2H_5ONS = C_2H_5 \cdot N : SO$ . B. Man tröpfelt zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von Äthylamin eine Lösung von Thionylchlorid in Äther (MICHAELIS, STORBECK, B. 24, 756). Aus Äthylamin und Thionylamin in wasserfreiem Äther (M., St., A. 274, 188). — Farblose, stechend chlorkalkähnlich riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.  $Kp$ :  $73^\circ$  (M., St., B. 24, 756). — Zersetzt sich beim Stehen unter Bräunung (M., St., A. 274, 190). Wird durch Wasser schnell zu schwefligsaurem Äthylamin zersetzt (M., St., A. 274, 190).

**Schwefelsäure-mono-äthylamid, Äthylamin-N-sulfonsäure, N-Äthyl-sulfamidsäure**  $C_2H_5O_3NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot OH$ . B. Man leitet gasförmiges Äthylamin unter Kühlung auf  $SO_3$  in dünner Schicht, läßt an feuchter Luft stehen, gibt Wasser hinzu und kocht mit  $BaCO_3$  (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 16, 1265). — Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht zersetzt. Salpetrige Säure bewirkt Zersetzung. —  $Ca(C_2H_5O_3NS)_2 + 2H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Äther. —  $Ba(C_2H_5O_3NS)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei  $18^\circ$  in 74,2 Tln. 90%igem Alkohol. —  $Pb(C_2H_5O_3NS)_2$  (bei  $120^\circ$ ). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Schwefelsäure-mono-diäthylamid, Diäthylamin-N-sulfonsäure, N,N-Diäthyl-sulfamidsäure**  $C_4H_{11}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot OH$ . B. Man läßt Diäthylamin unter Kühlung auf dünne Schichten  $SO_3$  wirken, behandelt mit Wasser und kocht mit Barytwasser (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 16, 1266). Entsteht neben Tri- und Tetraäthylammoniumchlorid durch Eintropfen einer absol.-äther. Lösung von Chlorsulfonsäureäthylester in absol.-äther. Diäthylaminlösung (unter Kühlung) und darauffolgenden Zusatz von Wasser (WILCOX, Am. 32, 460). — Prismen (aus Benzol).  $F$ :  $89^\circ$  (WIL.). —  $Ba(C_4H_{11}O_3NS)_2 + 2H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und 90%igem Alkohol, unlöslich in Äther (B., WIE.).

**Diäthylamin-N-sulfonsäure-äthylester, N,N-Diäthyl-sulfamidsäure-äthylester**  $C_6H_{15}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von  $NaO \cdot C_2H_5$  auf Diäthylamin-N-sulfonsäurechlorid in absol. Alkohol (WILCOX, Am. 32, 464). — Farbloses, angenehm riechendes Öl.  $Kp_{11}$ :  $119^\circ$ ;  $Kp_{22}$ :  $126^\circ$ . Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

**Diäthylamin-N-sulfonsäure-chlorid, N,N-Diäthyl-sulfamidsäure-chlorid**  $C_4H_{11}O_2NClS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2Cl$ . B. Aus Sulfurylchlorid und salzsaurem Diäthylamin (BEHREND, A. 222, 134). — Gelbes Öl.  $Kp$ :  $208^\circ$ . Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

**Schwefelsäure-dimethylamid-diäthylamid, N,N-Dimethyl-N'-N'-diäthyl-sulfamid**  $C_8H_{20}O_2NS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus N,N-Dimethyl-sulfamidsäure-chlorid (S. 84) und Diäthylamin oder aus N,N-Diäthyl-sulfamidsäure-chlorid (s. o.) und Dimethylamin in Gegenwart von  $CHCl_3$  (B., A. 222, 125, 136). — Gelbes, aromatisch riechendes

Öl. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 229°. Verflüchtigt sich mit Wasser unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

**Schwefelsäure-bis-diäthylamid, N,N,N',N'-Tetraäthyl-sulfamid**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$ . B. Aus N,N-Diäthyl-sulfamidsäure-chlorid und Diäthylamin bei 60° im geschlossenen Rohr (B., A. 222, 135). — Gelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp: 249–251°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol, Äther,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

„Anhydrotriäthylsulfamidsäure“  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} < \overset{\text{SO}_2}{\underset{\text{O}}{\text{O}}} (?)$  s. bei Triäthylamin, S. 101.

**Molybdänsäure-mono-äthylamid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{NMo} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{OH}$ . B. Aus Äthylamin und Molybdänylchlorid in Gegenwart von Chloroform (FLECK, SMITH, Z. a. Ch. 7, 353). — Weißes, wahrscheinlich  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltendes Pulver. Wird an der Luft rötlich braun. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

**Salpetrigsäure-diäthylamid, N-Nitroso-diäthylamin, Diäthylnitrosamin**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ON}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$ . B. Man destilliert die neutrale Lösung eines Diäthylaminsalzes mit einer konz. Lösung von  $\text{KNO}_2$  (GEUTHER, KREUTZHAGE, A. 128, 151). Beim Erhitzen von Diäthylammoniumnitrat auf 170° (FRANCHIMONT, R. 2, 95; ROMBURGH, R. 5, 249). Aus Äthylamin und  $\text{NOCl}$  in äther. Lösung bei –15° bis –20° (SSOLONINA, Ж. 30, 431; C. 1898 II, 888). N-Nitroso-diäthylamin scheint auch (neben anderen Produkten) beim Erhitzen der wäßr. Lösung von salpetrigsaurem Äthylamin zu entstehen (vgl. LINNEMANN, A. 144, 133; 161, 48). Über Bildung aus Triäthylamin s. S. 100. — Schwach gelbliches, aromatisch riechendes, brennend schmeckendes Öl (G., K.). Kp: 176,9° (korr.) (G., K.).  $D_{20}^{25}$ : 0,951 (G., K.);  $D_{20}^{25}$ : 0,9431 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214). Löslich in Wasser (G., K.).  $n_D^{20}$ : 1,43535;  $n_D^{25}$ : 1,43864;  $n_D^{30}$ : 1,45422 (BR.). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, Soc. 93, 1759. — Reagiert bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° nicht mit  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{KHSO}_4$  (GEUTHER, SCHIELE, J. 1871, 695). Mit Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser entstehen Diäthylamin und  $\text{N}_2\text{O}$  (G., SCH.). Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure führt zur Bildung von  $\text{NH}_3$ , Diäthylamin und asym. Diäthylhydrazin (E. FISCHER, A. 199, 309). Zerfällt mit konz. Salzsäure in Diäthylamin und salpetrige Säure (G., K.). Mit trockenem  $\text{HCl}$  entstehen Diäthylammoniumchlorid und  $\text{NOCl}$  (G., SCH.). Sehr beständig gegen wäßr. Alkalien; alkoh. Kali liefert bei 140°  $\text{NH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$  (G., SCH.). Entwickelt mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  Äthylen (MICHAEL, B. 14, 2106). — Giftwirkung: GIBBS, REICHERT, Am. 13, 365.

**N-Nitroso-N-äthyl-carbamidsäure-methylester, N-Nitroso-N-äthyl-urethylan**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine wäßr. Lösung von N-Äthyl-carbamidsäure-methylester (KLOBBIE, R. 9, 140). — Gelblichrote Flüssigkeit (K.). Kp<sub>12</sub>: 56–58° (O. SCHMIDT, Ph. Ch. 58, 524).  $D_{15}^{20}$ : 1,143 (K.);  $D_{15}^{20}$ : 1,1208 (O. SCH.).  $n_D^{20}$ : 1,43549 (O. SCH.).

**N-Nitroso-N-äthyl-carbamidsäure-äthylester, N-Nitroso-N-äthyl-urethan**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Darst. Man leitet Salpetrigsäuredämpfe (aus  $\text{HNO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ ) unter Kühlung in ein Gemisch von N-Äthyl-urethan mit dem gleichen Volum Äther, bis die Flüssigkeit schmutziggelblich gefärbt ist (v. PECHMANN, B. 28, 856; 31, 2643). — Lachsrotes Öl. Kp<sub>34</sub>: 86°; Kp<sub>12</sub>: 90° (v. P., B. 31, 2643). Kp<sub>12</sub>: 69–70° (O. SCHMIDT, B. 36, 2478; Ph. Ch. 58, 520, 524).  $D_{15}^{20}$ : 1,0735 (v. P., B. 31, 2643);  $D_{15}^{20}$ : 1,0885 (BRÜHL, B. 36, 4294);  $D_{15}^{20}$ : 1,0707 (O. SCH.).  $n_D^{20}$ : 1,43354;  $n_D^{25}$ : 1,43676;  $n_D^{30}$ : 1,44530 (BR.);  $n_D^{30}$ : 1,42916;  $n_D^{30}$ : 1,43223;  $n_D^{30}$ : 1,45095 (O. SCH.). — Beim Erwärmen der äther. Lösung mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht Diazoäthan (v. P., B. 31, 2643). Mit Benzylamin entsteht unter Stickstoffentwicklung Benzylurethan (v. P., B. 31, 2643).

**N-Nitroso-N,N'-diäthyl-harnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Einw. von salpetriger Säure auf N,N'-Diäthyl-harnstoff (ZOTTA, A. 179, 102). — Darst. Man löst 50 g Diäthylharnstoff in 200 g Wasser und 35 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kühlt ab und setzt allmählich die theoretische Menge  $\text{NaNO}_2$  hinzu. Der größte Teil des Nitrosodiäthylharnstoffs fällt als rotgelbes Öl aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther (E. FISCHER, A. 199, 284). — Gelbes Öl, bezw. Tafeln. F: ca. 5° (F.). Wenig löslich in Wasser (Z.). — Zersetzt sich schon unter 100° heftig unter Bildung von Äthylisocyanat, Stickstoff und Äthylen (Z.). Durch Reduktion mit Zink und Essigsäure entsteht 2,4-Diäthyl-semicarbazid (Syst. No. 387) (F.). Zersetzt sich heftig mit Kalilauge oder beim Erhitzen mit Wasser (Z.). Gibt

mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosreaktion (F.). Verwendung zur Äthylierung von Phenolen: BAYER & Co., D. R. P. 189843; C. 1907 II, 2005.

**Salpetersäure-äthylamid, N-Nitro-äthylamin**  $C_2H_5O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ , s. Äthyl-nitramin, Syst. No. 395.

**Salpetersäure-methyläthylamid, N-Nitro-methyläthylamin, Methyläthyl-nitramin**  $C_3H_7O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus Methylnitramin, alkoh. Kali und Äthylbromid (FRANCHIMONT, R. 13, 327). Aus Kalium-Äthylnitramin und Methyljodid (UMBGROVE, FR., R. 16, 394). — Fast farblose Flüssigkeit. F:  $-30^\circ$  (FR.).  $Kp_{760}$ :  $195,8^\circ$  (korr.) (FR.);  $Kp_{760}$ :  $90,5^\circ$  (U., FR.).  $D_{15}^{25}$ : 1,1012 (U., FR.);  $D_{15}^{25}$ : 1,0972 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 388).  $n_D^{25}$ : 1,45326;  $n_D^{25}$ : 1,45711;  $n_D^{25}$ : 1,47536 (B.). — Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Äthylamin,  $HNO_2$  und Ameisensäure (FR.; U., FR.).

**Methyläthylisonitramin**  $C_3H_7O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N_2O \cdot O \cdot CH_3$ , s. bei Äthylnitramin, Syst. No. 395.

**Salpetersäure-diäthylamid, N-Nitro-diäthylamin, Diäthylnitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NO_2$ . B. Aus asymm. Diäthylharnstoff und höchst konz. Salpetersäure (FRANCHIMONT, R. 6, 149 Anm.). Aus Kalium-Äthylnitramin und Äthyljodid in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (UMBGROVE, FR., R. 16, 396). — Fast farblose, schwach riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ :  $206,5^\circ$  (korr.) (FR.).  $Kp_{16}$ :  $93^\circ$  (U., FR.).  $D_{15}^{25}$ : 1,057 (U., FR.). — Wird durch 10%ige Kalilauge bei  $150-160^\circ$  im geschlossenen Gefäß unter Bildung von Äthylamin, salpetriger Säure und wahrscheinlich Acetaldehyd zersetzt, während siedende, verdünnte Kalilauge kaum angreift (U., FR.).

**Diäthylisonitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N_2O \cdot O \cdot C_2H_5$ , s. bei Äthylnitramin, Syst. No. 395.

**N,N'-Dinitro-N,N'-diäthyl-oxamid**  $C_6H_{10}O_6N_4 = C_2H_5 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$ . B. Man bringt 5 g Diäthyl-oxamid in kleinen Portionen zu 20 ccm absoluter Salpetersäure und überläßt das Gemisch einige Tage sich selbst (UMBGROVE, FRANCHIMONT, R. 16, 386). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $35^\circ$ . Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol. — Wird durch  $NH_3$  in Oxamid und die  $NH_2$ -Verbindung des Äthylnitramins gespalten.

**Äthansulfonsäure-[N-nitro-äthylamid]**  $C_4H_{10}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1 Tl. Äthansulfonsäureäthylamid und 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,5), desgleichen aus Äthansulfonsäurediäthylamid (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 5, 280). — Krystalle. F:  $19-20^\circ$ . Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

**Phosphorigsäure-dichlorid-äthylamid, „Äthylamin-N-chlorphosphin“**  $C_2H_5NCl_2P = C_2H_5 \cdot NH \cdot PCl_2$ . B. Aus Äthylamin und  $PCl_3$  in Petroläther unter Kühlung (MICHAELIS, A. 326, 150). — Farblose Flüssigkeit. Riecht stechend und zugleich aromatisch.  $Kp_{11}$ :  $92^\circ$ ;  $Kp$ :  $222-225^\circ$  (geringe Zers.). Sinkt in kaltem Wasser unter und wird allmählich davon zersetzt.

**Phosphorigsäure-äthylester-chlorid-diäthylamid, „Diäthylamin-N-äthoxy-chlorphosphin“**  $C_4H_{11}ONClP = (C_2H_5)_2N \cdot PCl \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew. Äthylphosphorigsäuredichlorid  $C_2H_5 \cdot O \cdot PCl_2$  in Äther unter Kühlung (MICHAELIS, MOTTEK, A. 326, 155). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{13}$ :  $90-92^\circ$ . — Wird schon durch kaltes Wasser leicht zersetzt. Liefert beim Erhitzen auf  $170-190^\circ$  neben Äthylchlorid und rotem Phosphor trimolekulares Metaphosphorsäurediäthylamid (S. 131).

**Phosphorigsäure-dichlorid-diäthylamid, „Diäthylamin-N-chlorphosphin“**  $C_4H_{10}NCl_2P = (C_2H_5)_2N \cdot PCl_2$ . B. Beim Eintröpfeln von 30 g Diäthylamin in 33 g  $PCl_3$  unter Kühlung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 711; M., SCHALLHORN, A. 326, 154). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp$ :  $189^\circ$ ;  $Kp_{14}$ :  $72-75^\circ$  (M., L.).  $D_{15}^{25}$ : 1,196 (M., L.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf  $130^\circ$  Thiophosphorsäuredichloriddiäthylamid (M., SOH.). Reagiert auf Diäthylamin weiter unter Bildung von  $[(C_2H_5)_2N]_2P$  (MICHAELIS, A. 326, 169).

**Phosphorigsäure-äthylester-bis-diäthylamid, „sekundäres Diäthylamin-N-äthoxyphosphin“, „Äthoxybisdiäthylaminphosphin“**  $C_6H_{13}ON_2P = [(C_2H_5)_2N]_2P \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 15 g Äthylphosphorigsäuredichlorid in 60 g Äther und 30 g Diäthylamin in 200 g Äther (Ausbeute ca. 14 g) (MICHAELIS, MOTTEK, A. 326, 161). — Farblose, phosphinartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{22}$ :  $105-108^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in verd. Säuren. — Zersetzt sich beim Erwärmen der sauren Lösung in Diäthylamin, Alkohol und phosphorige Säure. Reagiert mit Schwefel unter Bildung von Thiophosphorsäure-äthylester-bis-diäthylamid. Mit Methyljodid entsteht das Jodmethylat  $[(C_2H_5)_2N]_2P(O \cdot C_2H_5)(CH_3)I$ .

**Phosphorigsäure-tris-diäthylamid, „Diäthylamin-N-phosphin“**  $C_6H_{13}N_3P = [(C_2H_5)_2N]_3P$ . B. Aus 6 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew.  $PCl_3$  oder aus 4 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew.  $(C_2H_5)_2N \cdot PCl_2$  (MICHAELIS, A. 326, 169). — Farblose Flüssigkeit.

Kp<sub>10</sub>: 80–90°; Kp: 245–246° (geringe Zers.). — Verbindet sich leicht mit Sauerstoff, Schwefel und Methyljodid.

**Phosphorsäure-dichlorid-äthylamid**, „Äthylamin-N-oxychlorphosphin“  $C_2H_5ONCl_2P = C_2H_5 \cdot NH \cdot POCl_2$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 8 g Äthylammoniumchlorid mit 30 g  $POCl_3$  (MICHAELIS, A. 326, 172). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp<sub>22</sub>: 140°. — Wird durch kaltes Wasser allmählich zersetzt.

**Thiophosphorsäure-O,O-diäthylester-äthylamid**  $C_6H_{16}O_2NSP = C_2H_5 \cdot NH \cdot PS(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-äthylamid und Natriumäthylat in Alkohol (MICHAELIS, MENTZEL, MÜLLER, A. 326, 203). — Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp<sub>11</sub>: 94°.

**Thiophosphorsäure-dichlorid-äthylamid**, „Äthylamin-N-sulfochlorphosphin“  $C_2H_5NCl_2SP = C_2H_5 \cdot NH \cdot PSCl_2$ . B. Aus 10 g Äthylamin und 16 g Phosphorsulfchlorid in wasserfreiem Äther unter Kühlung (M., ME., MÜ., A. 326, 202). — Farblose, zugleich lauch- und campherähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 216°; Kp<sub>1</sub>: 105°; Kp<sub>20</sub>: 115°.

**Thiophosphorsäure-tris-äthylamid**, „tertiäres Äthylamin-N-phosphinsulfid“  $C_6H_{18}N_3SP = (C_2H_5 \cdot NH)_3PS$ . B. Aus 6,3 g Phosphorsulfchlorid und 10 g Äthylamin in Äther unter Kühlung (MICHAELIS, MÜLLER, A. 326, 206). — Krystalle (aus Äther). F: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, etwas löslich in heißem Wasser. Beständig gegen Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien.

**Trimolekulares Metaphosphorsäure-diäthylamid**, trimolekulares „Phosphino-diäthylamin“  $C_{12}H_{30}O_6N_3P_3 = [(C_2H_5)_2N \cdot PO_2]_3 = \begin{matrix} OP[N(C_2H_5)_2] - O - PO[N(C_2H_5)_2] \\ | \\ O \cdot PO[N(C_2H_5)_2] \cdot O \end{matrix}$ . B. Aus Phosphorsäure-äthylester-chlorid-diäthylamid beim Erhitzen, neben Äthylchlorid (MICHAELIS, RATZLAFF, A. 326, 190). — Nadelchen. F: 103°. Löslich in Alkohol, Äther und warmem Benzol. — Wird von Wasser langsam, von verd. Säuren rasch in Phosphorsäure und Ammoniumsalz zersetzt. Gibt mit Phosphorpentachlorid Phosphorsäuredichlorid-diäthylamid, mit alkoh. Ammoniak Phosphorsäure-amid-diäthylamid.

**Phosphorsäure-diäthylester-diäthylamid**  $C_8H_{20}O_3NP = (C_2H_5)_2N \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Phosphorsäuredichlorid-diäthylamid und  $NaO \cdot C_2H_5$  in absol. Alkohol (MICHAELIS, A. 326, 182). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp<sub>25</sub>: 114–117°; Kp: 218–220°.

**Phosphorsäure-äthylester-chlorid-diäthylamid**, „Diäthylamin-N-äthoxyloxy-chlorphosphin“  $C_6H_{16}O_2NClP = (C_2H_5)_2N \cdot PO(Cl)O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phosphorsäure-äthylester-dichlorid und Diäthylamin in Äther unter Kühlung (MICHAELIS, RATZLAFF, A. 326, 189). — Farblose, stark pfefferartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>15</sub>: 113°. — Beständig gegen kaltes Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen in Äthylchlorid und trimolekulares Metaphosphorsäurediäthylamid.

**Phosphorsäure-dichlorid-diäthylamid**, „Diäthylamin-N-oxychlorphosphin“  $C_4H_{10}ONCl_2P = (C_2H_5)_2N \cdot POCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew.  $POCl_3$  in Äther unter Kühlung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 712; M., A. 326, 181). Durch Erhitzen von 5 g Diäthylammoniumchlorid mit 20 g  $POCl_3$  (M., A. 326, 181). Durch 2-stündiges Erhitzen des trimolekularen Metaphosphorsäurediäthylamids mit  $PCl_5$  auf 130° im geschlossenen Rohr (M., A. 326, 191). — Farblose, stark nach Campher riechende Flüssigkeit (M., L.). Kp<sub>15</sub>: 100° (M., L.); Kp: 220° (M., A. 326, 181). — Reagiert beim Erhitzen mit überschüssigem Diäthylamin unter Bildung von  $[(C_2H_5)_2N]_3PO$  (M., WERNER, A. 326, 200).

**Orthophosphorsäure-tetrachlorid-diäthylamid**  $C_4H_{10}NCl_4P = (C_2H_5)_2N \cdot PCl_4$ . — Verbindung mit Phosphorpentachlorid  $C_4H_{10}NCl_4P + PCl_5$ . B. Aus salzsaurem Diäthylamin und  $PCl_5$  in Chloroform auf dem Wasserbad (MICHAELIS, A. 326, 160). Weiße Krystalle. Zersetzt sich bei 232–233°.

**Phosphorsäure-amid-diäthylamid**, N,N-Diäthyl-phosphorsäurediamid  $C_4H_{12}O_2N_2P = (C_2H_5)_2N \cdot PO(OH)(NH_2)$ . B. Aus dem trimolekularen Metaphosphorsäurediäthylamid mit alkoh. Ammoniak (MICHAELIS, RATZLAFF, A. 326, 191). — Nadelchen. F: 144°. Löslich in Wasser und Alkohol.

**Phosphorsäure-äthylester-bis-diäthylamid**, „sekundärer Diäthylamin-N-phosphinsäureäthylester“  $C_{10}H_{26}O_3N_2P = [(C_2H_5)_2N]_2PO \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phosphorsäure-äthylesterdichlorid und Diäthylamin (MICHAELIS, RATZLAFF, A. 326, 195). — Farblose, angenehm nach Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit. Kp<sub>15</sub>: 140°. Löslich in Alkohol, Äther, Wasser. Wird aus der wäßr. Lösung durch Salze wieder abgeschieden. — Salzsäure zersetzt bereits in der Kälte.

**Phosphorsäure-tris-diäthylamid**, „tertiäres Diäthylamin-N-phosphinoxid“  $C_6H_{18}ON_3P = [(C_2H_5)_2N]_3PO$ . B. Durch Erhitzen von  $(C_2H_5)_2N \cdot POCl_2$  mit überschüssigem Diäthylamin im geschlossenen Rohr (MICHAELIS, WERNER, A. 326, 200). — Aromatisch riechendes farbloses Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar.

**Thiophosphorsäure-O,O-diäthylester-diäthylamid**  $C_4 H_{10} O_2 NSP = (C_2 H_5)_2 N \cdot PS(O \cdot C_2 H_5)_2$ . B. Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-diäthylamid und Natriumäthylat in absol. Alkohol (MICHAELIS, HÜLSBERG, A. 326, 211). — Sehr beständige, farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch.  $Kp_{760}$ : 110°.  $D^{15}_4$ : 1,0056.

**Thiophosphorsäure-dichlorid-diäthylamid**, „Diäthylamin-N-sulfochlorphosphin“  $C_4 H_{10} NCl_2 SP = (C_2 H_5)_2 N \cdot PSCl_2$ . B. Bei kurzem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Diäthylamin mit 1 Mol.-Gew.  $PSCl_2$  auf 100–120° (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 713; M., HÜLSBERG, A. 326, 211). — Intensiv campherartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 107° (M., H.).  $D^{15}_4$ : 1,105 (M., L.; M., H.). Unzersetzt flüchtig mit Wasserdampf.

**Thiophosphorsäure-dibromid-diäthylamid**, „Diäthylamin-N-sulfobromphosphin“  $C_4 H_{10} NBr_2 SP = (C_2 H_5)_2 N \cdot PSBr_2$ . B. Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Diäthylamin mit 1 Mol.-Gew.  $PSBr_2$  (MICHAELIS, PAPE, A. 326, 216). — Hellgelbe, aromatisch campherartig riechende Flüssigkeit.

**Thiophosphorsäure-O-äthylester-bis-diäthylamid**  $C_{10} H_{20} ON_2 SP = [(C_2 H_5)_2 N]_2 PS \cdot O \cdot C_2 H_5$ . B. Durch Erhitzen von Phosphorigsäureäthylester-bis-diäthylamid mit Schwefel im geschlossenen Rohr auf 125° (MICHAELIS, MOTTEK, A. 326, 162). — Gelbes, sehr unangenehm riechendes Öl.  $Kp_{760}$ : 149–151°. Sehr beständig gegen Wasser und verd. Säuren.

**Thiophosphorsäure-tris-diäthylamid**, „tertiäres Diäthylamin-N-phosphinsulfid“  $C_{12} H_{24} N_3 SP = [(C_2 H_5)_2 N]_3 PS$ . B. Aus Thiophosphorsäuredichlorid-diäthylamid mit überschüssigem Diäthylamin im geschlossenen Rohr bei 120–130° (MICHAELIS, STEINKOFF, A. 326, 218). Durch Erhitzen von Phosphorigsäure-tris-diäthylamid mit Schwefel. — Farbloses aromatisch riechendes Öl.

**Orthokieselsäure-tetrakis-äthylamid**, Siliciumtetraäthylamin  $C_8 H_{20} N_4 Si = (C_2 H_5 \cdot NH)_4 Si$ . B. Aus 9 g Siliciumtetrachlorid und 20 g Äthylamin in Petroläther unter Kühlung (LENGFELD, Am. 21, 536). — Farbloses Öl.  $Kp_{760}$ : 102°. Löslich in den meisten organischen Solvenzen. Wird durch Wasser zersetzt.

**Orthokieselsäure-trichlorid-diäthylamid**, „Diäthylamin-N-chlorsilicin“  $C_4 H_{10} NCl_3 Si = (C_2 H_5)_2 N \cdot SiCl_3$ . B. Aus  $SiCl_4$  und 2 Mol.-Gew. Diäthylamin (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 714). — Stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 104°.

**Borsäure-dichlorid-diäthylamid**, „Diäthylamin-N-chlorborin“  $C_4 H_{10} NCl_2 B = (C_2 H_5)_2 N \cdot BCl_2$ . B. Aus Diäthylamin und Bortrichlorid unter Kühlung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 715). — An der Luft stark rauchende Flüssigkeit.  $Kp$ : 140–144°. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

### C-Substitutionsprodukte des Äthylamins.

**2,2-Difluor-1-amino-äthan**,  $\beta,\beta$ -Difluor-äthylamin  $C_2 H_5 NF_2 = CHF_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben Bis- $[\beta,\beta$ -difluor-äthyl]-amin aus 2,2-Difluor-1-brom-äthan durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 125–145° (SWARTS, C. 1904 II, 944). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 67,5–67,8°;  $D^{15}_4$ : 1,17576; mischbar mit Wasser in allen Verhältnissen;  $n^{15}_D$ : 1,34701 (S., C. 1904 II, 944). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 326,01 Cal., bei konstantem Vol.: 325,582 Cal. (S., C. 1909 I, 1977; R. 28, 147). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,34 \times 10^{-7}$  (S., C. 1904 II, 945). —  $C_2 H_5 NF_2 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser). F: 183°. Leicht löslich in Wasser und siedendem absol. Alkohol, ziemlich schwer in kaltem absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther (S., C. 1904 II, 945). —  $2 C_2 H_5 NF_2 + H_2 SO_4$ . Tafelförmige Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S., C. 1904 II, 945). — Oxalat  $2 C_2 H_5 NF_2 + C_2 H_2 O_4$ . Leicht lösliche Krystalle (S., C. 1904 II, 945). — Platinsalz. Braune Krystalle. Leicht löslich in Wasser (S., C. 1904 II, 945).

**Bis- $[\beta,\beta$ -difluor-äthyl]-amin**  $C_4 H_8 NF_4 = (CHF_2 \cdot CH_2)_2 NH$ . B. Entsteht neben  $\beta,\beta$ -Difluor-äthylamin aus 2,2-Difluor-1-brom-äthan durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 125–145° (SWARTS, C. 1904 II, 944). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 124,4°;  $D^{15}_4$ : 1,30412; ziemlich schwer löslich in Wasser;  $n^{15}_D$ : 1,34904 (S., C. 1904 II, 945). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 566,04 Cal., bei konstantem Volum: 565,60 Cal. (S., C. 1909 I, 1977; R. 28, 147). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,505 \times 10^{-10}$  (S., C. 1904 II, 945). — Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen in alkoh. Lösung auf eine 150° übersteigende Temperatur Äthyl-bis- $[\beta,\beta$ -difluor-äthyl]-amin und Diäthyläther (S., C. 1904 II, 1377). —  $C_4 H_8 NF_4 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S., C. 1904 II, 945). —

$2\text{C}_4\text{H}_7\text{NF}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (S., C. 1904 II, 945). — Oxalat. Krystalle. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (S., C. 1904 II, 945).

Äthyl-bis- $[\beta,\beta$ -difluor-äthyl]-amin  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NF}_4 = (\text{CHF}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Entsteht neben den beiden vorhergehenden Verbindungen und Diäthyläther beim Erhitzen von 2,2-Difluor-1-brom-äthan mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $160^\circ$  bis  $170^\circ$  (SWARTS, C. 1904 II, 1377). — Farblose Flüssigkeit von chloracetalartigem Geruch.  $\text{Kp}_{760}$ :  $137^\circ$ .  $\text{D}^{16}$ : 1,4941. Fast unlöslich in Wasser. Sehr schwache Base. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N- $[\beta,\beta$ -Difluor-äthyl]-carbamidsäure-äthylester, N- $[\beta,\beta$ -Difluor-äthyl]-urethan  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NF}_4 = \text{CHF}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus  $\beta,\beta$ -Difluor-äthylamin und Chlorameisensäureäthylester in Wasser oder Äther (SWARTS, C. 1904 II, 944). — Weiße Blättchen (aus Petroläther). F:  $37,6^\circ$ . Kp:  $184-185,5^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch  $\text{HNO}_3$  in  $\beta,\beta$ -Difluor-äthylnitramin (Syst. No. 395) verwandelt.

N-Nitroso-bis- $[\beta,\beta$ -difluor-äthyl]-amin, Bis- $[\beta,\beta$ -difluor-äthyl]-nitrosamin  $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2\text{F}_4 = (\text{CHF}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{NO}$ . B. Aus Bis- $[\beta,\beta$ -difluor-äthyl]-amin und salpetriger Säure (SWARTS, C. 1904 II, 944). — Blaßgelbe Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{760}$ :  $178,6^\circ$ .  $\text{D}^{16}$ : 1,4490.

$\beta,\beta$ -Difluor-äthylnitramin  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{F}_2 = \text{CHF}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$  s. Syst. No. 395.

2-Chlor-1-amino-äthan,  $\beta$ -Chlor-äthylamin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von N- $[\beta$ -Oxy-äthyl]-phthalimid (GABRIEL, B. 21, 573) oder N- $[\beta$ -Chlor-äthyl]-phthalimid (SEITZ, B. 24, 2626) mit rauchender Salzsäure auf  $180-200^\circ$ ; man verdünnt das Produkt mit kaltem Wasser, filtriert von der Phthalsäure ab und dampft auf dem Wasserbade zum Sirup ein, der beim Erkalten zu Krystallen des Hydrochlorids erstarrt (G., B. 21, 573; S.). Das Hydrochlorid entsteht auch beim Eindampfen von Äthylenimin (Syst. No. 3035) mit stark überschüssiger Salzsäure (G., B. 21, 1053). Man zersetzt das Hydrochlorid durch Kalilauge (G., B. 21, 574). — Öl von widerwärtigem Amingeruch (G., B. 21, 574). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl} + \text{HCl}$ . Krystalle (aus Amylalkohol). F:  $119-123^\circ$ . Sehr hygroskopisch; zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Amylalkohol (S.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Mikroskopische, orangefarbene, sechseckige Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und konz. Salzsäure (G., B. 21, 573).

2-Chlor-1-methylamino-äthan, Methyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NCl} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ . — Hydrochlorid  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NCl} + \text{HCl}$ . B. Beim Erhitzen von N-Methyl-N- $\beta$ -naphthoxäthyl-p-toluolsulfonsäureamid  $\text{C}_9\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$  mit rauchender Salzsäure auf  $170^\circ$  (MARCKWALD, FROBENTUS, B. 34, 3548). Durch Erhitzen von Methyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin mit rauchender Salzsäure auf  $160-170^\circ$  (KNORR, G. MEYER, B. 38, 3133). Beim Eindampfen der salzsauren Lösung von N-Methyl-äthylenimin (MA., FR., B. 34, 3553). F:  $108-112^\circ$  (MA., FR.). Schwer löslich in kaltem Aceton (MA., FR.). Beim Erhitzen mit Wasser und etwas Salzsäure auf  $150^\circ$  entsteht salzsaures Methyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin (MA., FR.). Beim Destillieren mit Natronlauge werden N-Methyl-äthylenimin und N,N'-Dimethyl-piperazin gebildet (MA., FR.; KN., B. 37, 3513; KN., HÖRLEIN, ROTH, B. 38, 3136). Beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf  $160^\circ$  entsteht Äthyl- $[\beta$ -methylamino-äthyl]-äther; bei Anwendung von Natriumäthylatlösung erhält man außerdem N-Methyl-äthylenimin und N,N'-Dimethyl-piperazin (KN., ME.). Beim Erhitzen mit Natriumrhodanid in wäßr. Lösung entsteht salzsaures 2-Imino-3-methyl-thiazolidin (Syst. No. 4271) (MA., FR.). —  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NCl} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F:  $126^\circ$  (KN., ME.). —  $2\text{C}_3\text{H}_8\text{NCl} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Krystalle (aus heißem Alkohol). F:  $219^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (MA., FR.). — Wismutjodiddoppelsalz. Purpurfarbene Säulen von hexagonaler Form (aus verd. Lösungen). F:  $208^\circ$  (KN., ME.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

2-Chlor-1-dimethylamino-äthan, Dimethyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCl} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . B. Durch 12-stündiges Erhitzen von salzsaurem Dimethyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin mit der 4-5-fachen Menge rauchender Salzsäure auf  $170-180^\circ$  (KNORR, B. 37, 3508, 3511). Bei der Spaltung von  $\alpha$ -Methylmorphimethin mit Chlorwasserstoff (KN., B. 37, 3495). — Öl.  $\text{Kp}_{760}$ :  $109-110^\circ$  (KN., B. 37, 3511). — Geht durch Selbstpolymerisation beim Aufbewahren für sich oder in wäßr. Lösung in N,N,N',N'-Tetramethyl-piperaziniumdichlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{Cl}) < \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 > \text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2$  über (KN., B. 37, 3507, 3512). Liefert beim Kochen mit Alkalien infolge Zerfalls von intermediär gebildeter N,N,N',N'-Tetramethyl-piperazinium-Verbindung N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin, Acetylen und Dimethyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin (KN., B. 37, 3507, 3509, 3512). —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCl} + \text{HCl}$ . Prismen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei  $201^\circ$  unter Dunkelfärbung (KN., B. 37, 3508). —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NCl} +$

$HCl + AuCl_3$ . Prismen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nach vorangehendem Sintern gegen  $140^\circ$  (KN., B. 37, 3508).

Trimethyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid  $C_5H_{13}NCl_4 = CH_3Cl \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$ . B. Aus Cholin beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (E. SCHMIDT, WAGNER, A. 337, 56). — Leicht lösliche Masse. —  $C_5H_{13}ClN \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln. F:  $239^\circ$ . Schwer löslich in Wasser. —  $2 C_5H_{13}ClN \cdot Cl + PtCl_4$ . Oktaederähnliche Krystalle. Schmilzt nicht bis  $250^\circ$ .

2-Brom-1-amino-äthan,  $\beta$ -Brom-äthylamin  $C_2H_5NBr = CH_3Br \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrobromid entsteht durch Erhitzen von N- $[\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und Eisessig im geschlossenen Rohr auf  $170^\circ$ ; man verdünnt das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser, verdunstet die filtrierte Lösung und krystallisiert das gewonnene Hydrobromid aus 15–20 ccm heißem absol. Alkohol um (GABRIEL, B. 21, 567; G., STELZNER, B. 28, 2929). Das Hydrobromid entsteht auch beim Eindampfen von Äthylenimin (Syst. No. 3035) mit stark überschüssiger Bromwasserstoffsäure (G., B. 21, 1054). Man scheidet aus dem Hydrobromid die freie Base durch 33%ige Kalilauge ab (G., B. 21, 567; 22, 1139). — Öl. Löslich in Benzol (G., B. 22, 1140). — Sehr unbeständig. Liefert beim Stehen mit 33%iger Kalilauge Äthylenimin (G., Sr.; vgl. G., B. 21, 2665) und ein anderes basisches Produkt (G., Sr.; vgl. G., B. 21, 574, 1058, 2665; 38, 3411). Bei Behandlung des Hydrobromids mit  $Ag_2O$  und Wasser entsteht Äthylenimin (G., B. 21, 1049). Beim Kochen

des Hydrobromids mit  $Ag_2CO_3$  entsteht Oxazolidon-(2)  $\begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ | \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} > CO$  (Syst. No. 4271) (G., B. 21, 568). Mit  $AgNO_3$  entsteht salpetersaures  $\beta$ -Oxy-äthylamin (G., B. 21, 2666); mit  $Ag_2SO_4$  entsteht  $\beta$ -Amino-äthylschwefelsäure  $HO_2S \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (G., B. 21, 2666).

Beim Eindampfen mit  $KCNO$  entsteht Oxazolidon-(2)-imid  $\begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ | \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} > C: NH$  (Syst. No. 4271) (G., B. 22, 1150). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Methyl-oxazolin

$\begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} > C \cdot CH_3$  (G., HEYMANN, B. 23, 2502). Bei der Einw. von  $CS_2$  in Gegenwart von Natronlauge und Alkohol bildet sich 2-Mercapto-thiazolin (Syst. No. 4271) (G., B. 22, 1152). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht N- $[\beta$ -Brom-äthyl]-benzamid (G., B. 22, 2222). —  $C_2H_5NBr + HBr$ . Spitze rhombenförmige Krystalle. F:  $155$ – $160^\circ$ . Leicht löslich in Wasser (G., B. 21, 567). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

2-Brom-1-methylamino-äthan, Methyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-amin  $C_3H_7NBr = CH_3Br \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . — Hydrobromid  $C_3H_7NBr + HBr$ . B. Man erhitzt N-Methyl-N- $[\beta$ -brom-äthyl]-p-toluolsulfonsäureamid mit konz. Bromwasserstoffsäure auf  $160^\circ$  (MARCKWALD, FROBENIUS, B. 34, 3547). Beim Erhitzen von Methyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf  $160^\circ$  (KNORR, G. MEYER, B. 38, 3133). Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei ca.  $80^\circ$  unter Sintern (KN., ME.). Beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung auf  $160^\circ$  entstehen Äthyl- $[\beta$ -methylamino-äthyl]-äther, N-Methyl-äthylenimin und N,N'-Dimethyl-piperazin; beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf  $160^\circ$  entsteht nur das erste Produkt (KN., ME.). —  $2 C_3H_7NBr + 2 HCl + PtCl_4$ . Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). F:  $202$ – $203^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol (MA., FR.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-ammoniumhydroxyd  $C_5H_{14}ONBr = CH_3Br \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid  $C_5H_{14}BrN \cdot I$  entsteht aus  $\beta$ -Brom-äthylamin und Methyljodid in Benzol (GABRIEL, B. 22, 1140). Das Bromid entsteht aus Äthylenbromid und Trimethylamin bei  $40$ – $50^\circ$  (A. W. HOFMANN, C. r. 47, 558; A. ch. [3] 54, 356; J. 1858, 338). Aus Cholinchlorid und Brom bei 6-stündigem Erhitzen auf  $120$ – $130^\circ$  (E. SCHMIDT, WAGNER, A. 337, 52). — Darst. des Bromids: Man leitet aus 20 ccm wäßr. 33%iger Trimethylaminlösung entwickelte, über Ätzkalk getrocknete Trimethylaminämpfe in 500 g auf  $110$ – $120^\circ$  erhitztes Äthylenbromid (KRÜGER, BERGELL, B. 36, 2902).

Salze.  $C_5H_{14}BrN \cdot Br$ . Monoklin-prismatische (HÖFINGHOFF, A. 267, 269; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 194) Blättchen (aus absol. Alkohol). F:  $230^\circ$  (BODÉ, A. 367, 268). Äußerst leicht löslich in heißem, weniger in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther (A. W. HOFM., J. 1858, 338). Löst sich durch Wasserstoff in statu nascendi nicht reduzieren (SCH., W., A. 337, 77). Durch Silbernitrat wird in der Kälte oder bei kürzerem Kochen nur ein Atom Brom ausgewechselt (A. W. HOFM., C. r. 47, 559; A. ch. [3] 54, 356; J. 1858, 338). Kocht man tagelang mit wäßr. Silbernitratlösung, so entsteht Cholin (BODÉ). Beim Erhitzen mit Silbernitrat in alkoh. Lösung entsteht der Salpetersäureester des Cholins (SCH., W., A. 337, 80). Beim Erhitzen mit Silbersulfat in wäßr. Lösung entsteht das innere Salz der Cholinschwefelsäure  $O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3$  (SCH., W., A. 337, 78). Geht bei

4-stdg. Erhitzen seiner wäßr. Lösung auf  $160^\circ$  in das Bromid des Cholins über (KA., BE.).

Liefert mit alkoh. Kalilauge bei 120° Cholin und Neurin (LUCIUS, *Ar.* 245, 247). Durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird Neurin gebildet (A. W. HOFM., *C. r.* 47, 559; *A. ch.* [3] 54, 359; *J.* 1858, 339). Die Einw. von Ammoniak führt zu Neurinbromid (A. W. HOFM., *C. r.* 49, 883; *J.* 1859, 376). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrN} \cdot \text{Br} + 2 \text{ Br}$ . Goldgelbe Blättchen. F: 147–148°. Unlöslich in kaltem Alkohol (BODE). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrN} \cdot \text{I}$ . B. Aus dem Bromid beim Lösen in heißer Jodwasserstoffsäure (BAEYER, *A.* 140, 312). Kochsalzähnliche Krystalle (aus Wasser) (GABRIEL, *B.* 22, 1140). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrN} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Goldgelbe Nadeln (A. W. HOFM., *C. r.* 47, 559; *A. ch.* [3] 54, 359; *J.* 1858, 338). F: 217° (BODE), 222–223° (SCH., W., *A.* 337, 53). Schwer löslich in kaltem Wasser (SCH., W.). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_{13}\text{BrN} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbe Oktaeder (A. W. HOFM., *C. r.* 47, 559; *A. ch.* [3] 54, 359; *J.* 1858, 338). F: 248–249° (Zers.) (BODE; LUCIUS), 240° (SCH., W., *A.* 337, 53). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (A. W. HOFM.).

**Bis- $[\beta$ -brom-äthyl]-amin**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NBr}_2 = (\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$ . B. Aus Bis- $[\beta$ -phenoxy-äthyl]-amin durch 6-stündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 150° (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 810). — Längeres Digerieren mit  $\text{AgNO}_3$  führt zu salpetersaurem Bis- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin. —  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NBr}_2 + \text{HBr}$ . Krystalle. F: 199–200°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $3 \text{ C}_6\text{H}_9\text{NBr}_2 + 3 \text{ HI} + 2 \text{ BiI}_3$ . Rubinrote Nadeln. F: 164–165°. —  $2 \text{ C}_6\text{H}_9\text{NBr}_2 + 2 \text{ HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangerote Nadeln. Sintert bei 209°, schmilzt bei 222°.

**Triäthyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-ammoniumhydroxyd**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ONBr} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}$ . — Salze.  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{BrN} \cdot \text{Br}$ . B. Aus Triäthylamin und Äthylenbromid (A. W. HOFMANN, *C. r.* 49, 883; *J.* 1859, 376), neben Äthylen-bis- $[\text{triäthylammoniumbromid}]$  (LUCIUS, *Ar.* 245, 251). Nadelchen. F: 241–242° (L.). Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol (L.). Geht beim Behandeln mit Ammoniak bezw. alkoh. Kalilauge in die Triäthyl-vinylammonium-Verbindung über (H.; L.). —  $2 \text{ C}_8\text{H}_{19}\text{BrN} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Orangegelbe Krystalle. F: 237–238° (Zers.). Schwer löslich in Wasser (L.).

**Oxalsäure-äthylester- $[\beta$ -brom-äthylamid], N- $[\beta$ -Brom-äthyl]-oxamäthan**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Schütteln einer alkal.  $\beta$ -Brom-äthylamin-Lösung mit Oxalester (GABRIEL, *B.* 38, 2413). — Nadeln (aus viel Petroläther). F: 61°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar.

**Bernsteinsäure-mono- $[\beta$ -brom-äthylamid], N- $[\beta$ -Brom-äthyl]-succinamidsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Lösen von  $[\beta$ -Brom-äthyl]-succinimid in doppeltnormaler Kalilauge unter Kühlung (MENDELSSOHN-BARTHOLODY, *B.* 40, 4404). — Blättchen (aus Benzol). F: 101°. Schwer löslich in Äther, Petroläther, Ligroin; leicht in Alkohol. Sehr leicht löslich in Ammoniak. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Zersetzt sich beim Aufbewahren bald vollständig.

**$\beta$ - $[\beta$ -Brom-äthylimino]-buttersäure-äthylester bezw.  $\beta$ - $[\beta$ -Brom-äthylamino]-crotonsäure-äthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  bezw.  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Schütteln von 2,4 g Acetessigsäureäthylester mit 3 g  $\beta$ -Brom-äthylamin-Hydrobromid in 100 ccm Wasser und 15 ccm Normalnatronlauge (GABRIEL, *B.* 24, 1120). — F: 48–50°.

**2-Jod-1-amino-äthan,  $\beta$ -Jod-äthylamin**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NI} = \text{CH}_2\text{I} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . — Hydrojodid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NI} + \text{HI}$ . B. Beim Eindampfen von Äthylenimin mit stark überschüssiger Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 21, 1055). Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmilzt nach Sinterung und unter Bräunung bei 192–194°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Trimethyl- $[\beta$ -jod-äthyl]-ammoniumhydroxyd**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ONI} = \text{CH}_2\text{I} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ . — Salze.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{IN} \cdot \text{I}$ . B. Aus Cholin durch Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 120–150° (BAEYER, *A.* 140, 309; 142, 323; E. SCHMIDT, *A.* 267, 308). Durch anhaltendes Behandeln von Neurin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade unter Druck (BAEYER, *A.* 142, 324; E. SCHMIDT, *A.* 267, 302). In geringer Menge aus Äthylenjodid und alkoh. Trimethylamin bei 50° unter Druck (E. SCH., *A.* 267, 313). Beim Vermischen der Lösungen von Äthylenimin und Methyljodid in Methylalkohol (GABRIEL, STELZNER, *B.* 28, 2931). Bei der Einw. von Methyljodid auf N-Methyl-äthylenimin (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* 34, 3553). Flache Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 230–231° (E. SCH.), 234–240° (Zers.) (G., St.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (BAE., *A.* 140, 309), sehr schwer in Alkohol (E. SCH.). Feuchtes Silberoxyd erzeugt Neurin (BAE., *A.* 142, 323; E. SCH., *A.* 267, 311). Bei tagelangem Kochen mit wäßr. Silbernitratlösung entstehen Cholin und etwas Neurin (E. SCH., *A.* 267, 303). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{IN} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Goldglänzende Blättchen. F: 193,5° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (E. SCH., *A.* 267, 306). —  $2 \text{ C}_6\text{H}_{13}\text{IN} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Kleine orangegelbe Krystalle. F: 234° (Zers.) (SCH., *A.* 267, 306). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (BAE., *A.* 140, 310).



**Diäthyl- $[\beta$ -jod-äthyl]-amin**  $C_6 H_{14} NI = CH_2 I \cdot CH_2 \cdot N(C_2 H_5)_2$ . — Hydrojodid.  $C_6 H_{14} NI + HI$ . *B.* Beim Erhitzen von Diäthyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 140—150° (LADENBURG, *B.* 15, 1147). Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). Einw. von Silberoxyd: *L.*, *B.* 15, 1149.

**2,2-Dinitro-1-methylamino-äthan, Methyl- $[\beta$ -dinitro-äthyl]-amin**  $C_3 H_7 O_4 N_2 = (O_2 N)_2 CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus einer äther. Dinitromethan-Lösung und der äquimolekularen Menge von N-Oxymethyl-methylamin in Wasser (DUDEN, BOCK, REID, *B.* 38, 2039). — Platten (aus wenig Wasser). Verfärbt sich gegen 118° und schmilzt bei 126—127°.

**2,2-Dinitro-1-dimethylamino-äthan, Dimethyl- $[\beta$ -dinitro-äthyl]-amin**  $C_5 H_{11} O_4 N_2 = (O_2 N)_2 CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus einer äther. Lösung von Dinitromethan und N-Oxymethyl-dimethylamin in Wasser (DUDEN, BOCK, REID, *B.* 38, 2040). — Gelbliche Tafeln (aus Wasser). *F.*: 115—117°.

### 3. Amine $C_3 H_7 N$ .

1. **1-Amino-propan,  $\alpha$ -Amino-propan, Propylamin**  $C_3 H_7 N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus Propylchlorid und wäßr.-alkoh. Ammoniak bei 100—110°, neben Di- und Tripropylamin (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 405). Aus Propyljodid und alkoh. Ammoniak im Wasserbade, neben Di- und Tripropylamin (VINCENT, *C. r.* 103, 208; *J.* 1866, 694). Aus 10 Tln. Propylnitrat durch 2—3-stündiges Erhitzen mit 19 Tln. 10%igem alkoh. Ammoniak auf 100° (WALLACH, SCHULZE, *B.* 14, 422). — Aus Äthylcyanid durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (MENDIUS, *A.* 121, 133; LINNEMANN, SIERSCH, *A.* 144, 137; LINNEMANN, *A.* 161, 44). Aus Äthylcyanid durch Behandlung mit Natrium in Alkohol (LADENBURG, OLDACH, *B.* 19, 783). Durch Reduktion von Propionamid mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 230° oder in Gegenwart von Kupfer bei 260—280°, neben etwas Dipropylamin und  $NH_3$  (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 107). — Man läßt die Lösung von 1 Mol.-Gew. Butyramid in 1 Mol.-Gew. Brom allmählich und unter Umschütteln in überschüssige 10%ige Kalilösung einfließen und destilliert die entfärbte Lösung (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 769). — Beim Glühen von salzsaurem Glycinäthylester mit trockner Soda (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 163).

Flüssig. Brennt mit leuchtender Flamme (MENDIUS, *A.* 121, 136). Bleibt bei —82° flüssig (PICKERING, *Soc.* 63, 165).  $Kp_{761}$ : 49—50° (SILVA, *J.* 1869, 666);  $Kp_{755.5}$ : 49,3—49,8° (R. SCHIFF, *B.* 19, 565);  $Kp$ : 49,7° (MENDIUS, *A.* 121, 136), 49° (LINNEMANN, *A.* 161, 46). *D.*: 0,7283 (SI.);  $D_{20}^{20}$ : 0,7186 (LI.);  $D_4^{20}$ : 0,7330;  $D_{10}^{20}$ : 0,7268;  $D_{15}^{20}$ : 0,7222;  $D_{20}^{20}$ : 0,7182;  $D_{25}^{20}$ : 0,7144 (PERKIN, *Soc.* 55, 693);  $D_{15}^{25}$ : 0,7209 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214);  $D_{15}^{25}$ : 0,7326;  $D_{25}^{25}$ : 0,7140 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293);  $D_{15}^{25}$ : 0,7150 (EISENMANN, *R.* 12, 274);  $D_{15}^{25}$ : 0,6883 (R. SCHL.). — Mischbar mit Wasser (ME.). Lösungswärme: BONNEFOI, *A. ch.* [7] 23, 377. —  $n_D^{20}$ : 1,38793;  $n_D^{16}$ : 1,39006;  $n_D^{15}$ : 1,39956 (BR.);  $n_D^{15}$ : 1,3873 (GL.);  $n_D^{25}$ : 1,38487;  $n_D^{25}$ : 1,39184 (EIJK.). Molekular-Refraktion und -Dispersion: GL., *Soc.* 59, 296. — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 388. — Verdampfungswärme: BONNEFOI. Molekulare Verbrennungswärme für gasförmiges Propylamin bei konstantem Druck: 575,74 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343); für flüssiges Propylamin bei konstantem Druck: 560,3 Cal., bei konstantem Vol.: 559,4 Cal. (LEMOULT, *C. r.* 143, 747; *A. ch.* [8] 10, 404). Spezifische Wärme: BONNEFOI. Kritische Daten: VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1866, 202. — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 55, 748. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4,7 \times 10^{-4}$  (BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 295; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 361). Über Salzbildung von Propylamin mit Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, o-Nitro-phenol und p-Nitro-phenol in Äther bei tiefer Temp. vgl. PETERS, *B.* 39, 2782, 2783; 40, 1478.

Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 778. Von Chromsäure wird Propylamin zu Propionsäure oxydiert (CHAPMAN, THORP, *A.* 142, 176). Geschwindigkeit der Oxydation durch  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VOBLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 267; vgl. VO., *A.* 345, 257, 258. Beim Kochen einer wäßr. Lösung von Propylammoniumnitrit entstehen Stickstoff, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Propylen und eine Verbindung von der Zusammensetzung des Nitrosodipropylamins (LINNEMANN, SIERSCH, *A.* 144, 140; LI., *A.* 161, 44; vgl. *B.* 10, 1111; V. MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535). Propylamin liefert mit Nitrosylchlorid in Toluol Propylchlorid (SSOLONINA, *C.* 1898 II, 888). — Reagiert mit 1,5-Dibrom-pentan unter Bildung von N-Propyl-piperidin (V. BRAUN, *B.* 42, 2048). — Liefert mit NESSLERS Reagens einen braunen Niederschlag (CHARITSCHKOW, *ZK.* 39, 230; *C.* 1907 I, 1730). Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 29, 974.

Hydrate des Propylamins.  $2 C_3 H_7 N + H_2 O$ . Erstarrungspunkt: —61,1° (PICKERING, *Soc.* 63, 165). —  $C_3 H_7 N + H_2 O$ . Flüssigkeit.  $D_{15}^{15}$ : 0,8019. Mischbar mit Wasser.

(HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 27, 457). —  $C_3H_7N + 8 H_2O$ . Erstarrungspunkt:  $-13,5^\circ$  (PICKERING, *Soc.* 63, 165).

N-Quecksilber-Derivat des Propylamins ( $C_3H_7N$ ),  $Hg_2Cl_2 = C_3H_7 \cdot N(HgCl) \cdot Hg \cdot N(HgCl) \cdot C_3H_7$ . B. Aus  $HgCl_2$  und überschüssigem Propylamin in Wasser (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* 57, 97). Weiß, amorph. — Quecksilberdoppelsalze des Propylamins s. u.

Salze des Propylamins mit Säuren, sowie Verbindungen mit Metallsalzen. Hydrochlorid  $C_3H_7N + HCl = C_3H_7 \cdot NH_3Cl$  (Propylammoniumchlorid). Spieße (aus Wasser). F:  $157-158^\circ$  (CURTIUS, GOEBEL, *J. pr.* [2] 37, 163; vgl. LINNEMANN, *A.* 161, 45). —  $2 C_3H_7N + H_2S$ . Krystallinische Flocken. Zersetzt sich zwischen  $-10^\circ$  und  $-2^\circ$  (PETERS, *B.* 40, 1481). —  $10 C_3H_7N + H_{10}W_{12}O_{41} + 6 H_2O$ . Farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* 31, 666). — Hydrocyanid. B. Aus Propylamin und Blausäure in Äther bei  $-70^\circ$  (PETERS, *B.* 39, 2783). Wird schnell klebrig. Verflüchtigt sich beim Aufgießen auf eine gekühlte Tonplatte. — Saures Oxalat  $C_3H_7N + C_2H_2O_4 + \frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  14,8 Tle. (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 406). — Cyanat. B. Aus Propylamin und Cyansäure in Chloroformlösung (MICHAEL, HIBBERT, *A.* 364, 141). Weiß. Umlagerung in Propylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln: Mr., H. — Saures Racemat. F:  $147^\circ$  (WENDE, *B.* 29, 2720). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$C_3H_7N + HCl + AuCl_3$ . Monoklin-prismatische (TOPSÖE, *J.* 1883, 621; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 445) Krystalle. F:  $169^\circ$  (SKITA, WIEGMANN, *M.* 10, 112). —  $C_3H_7N + HCl + 2 HgCl_2$ . Hexagonale Krystalle (TOPSÖE, *J.* 1883, 621). —  $C_3H_7N + HCl + 6 HgCl_2$  (TOPSÖE, *J.* 1883, 621; vgl. STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] 66, 466, 523). Trigonale (TOPSÖE; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 393) Krystalle. —  $4 C_3H_7N + ZrCl_4$  (MATTHEWS, *Am. Soc.* 20, 829). —  $4 C_3H_7N + ThCl_4$  (MATTHEWS, *Am. Soc.* 20, 829). —  $2 C_3H_7N + 2 HCl + SnCl_4$ . Monoklin-prismatische Krystalle (RIES, *Z. Kr.* 36, 328; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 495). Über eine zweite Modifikation vgl. RIES, *Z. Kr.* 39, 50. —  $4 C_3H_7N + PbCl_4$  (MATTHEWS, *Am. Soc.* 20, 829). —  $2 C_3H_7N + 2 HCl + RuCl_4$ . Dunkelgrüne Nadelchen (GUTBIER, ZWICKER, *B.* 40, 693). —  $2 C_3H_7N + 2 HBr + RuBr_4$ . Blauschwarze Nadelchen (GU., ZWI., *B.* 40, 693). —  $2 C_3H_7N + PdCl_2 = Pd(C_3H_7N)_2Cl_2$ . Hellgelbe Krystalle (GU., KRELL, *B.* 39, 1296). —  $4 C_3H_7N + 2 PdCl_2 = Pd(C_3H_7N)_4Cl_2 + PdCl_2$ . Rosenrote verfilzte Nadelchen (GU., K., *B.* 39, 1294). —  $2 C_3H_7N + 2 HCl + PdCl_2$ . Braune Blättchen (GU., K., *B.* 39, 1299). —  $2 C_3H_7N + PdBr_2 = Pd(C_3H_7N)_2Br_2$ . Dunkelgelbe Krystalle (GU., K., *B.* 39, 1296). —  $4 C_3H_7N + 2 PdBr_2 = Pd(C_3H_7N)_4Br_2 + PdBr_2$ . Rosenrote Nadeln (GU., K., *B.* 39, 1295). —  $2 C_3H_7N + 2 HBr + PdBr_2$ . Dunkelrotbraune Blättchen (GU., K., *B.* 39, 1299). —  $2 C_3H_7N + PdI_2$ . Orangegelbe Krystalle (GU., K., *B.* 39, 1297). —  $2 C_3H_7N + 2 HCl + PdCl_4$ . Ziegelrote Blättchen (GU., WOERNLE, *B.* 39, 4139). —  $2 C_3H_7N + 2 HBr + PdBr_4$ . Dunkelblaugrüne Blättchen oder Nadeln (GU., WOERNLE, *B.* 39, 4139). —  $2 C_3H_7N + 2 HCl + IrCl_3$ . Fast schwarze, reguläre (LENK, *Ph. Ch.* 69, 306) Krystalle (aus  $10\%$ iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GU., LINDNER, *Ph. Ch.* 69, 310; GU., RIESS, *B.* 42, 4772). —  $2 C_3H_7N + 2 HBr + IrBr_4$ . Tiefblauschwarze sechseckige Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure. Empfindlich gegen Belichtung (GU., RIESS, *B.* 42, 4776). —  $4 C_3H_7N + PtCl_2$ . B. Durch Kochen von  $2 C_3H_7N + PtCl_2$  (s. u.) mit wäbr. Propylamin-Lösung (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 534). Farblose Prismen. —  $2 C_3H_7N + PtCl_4$ . B. Aus Kaliumplatinchlorür mit wäbr. Propylamin-Lösung, neben der Verbindung  $4 C_3H_7N + 2 PtCl_2$ , die durch Kochen mit sehr verd. Salzsäure in Lösung gebracht wird (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 534). Blaßgelbe Nadeln (aus heißer verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser. —  $4 C_3H_7N + 2 PtCl_2$ . B. Siehe oben bei  $2 C_3H_7N + PtCl_2$ . Entsteht auch durch Eintragen der in Wasser gelösten Verbindung  $4 C_3H_7N + PtCl_2$  in Kaliumplatinchlorür (JÖ., *J. pr.* [2] 33, 534). Rosenrote dichroitische Nadeln (aus heißer verd. Salzsäure). —  $2 C_3H_7N + PtI_2$ . B. Durch Kochen der Verbindung  $4 C_3H_7N + PtCl_2$  mit überschüssiger Kaliumjodid-Lösung (JÖ., *J. pr.* [2] 33, 535). Hellgelbe Schuppen (aus heißem Alkohol + Wasser). Unlöslich in Wasser. —  $2 C_3H_7N + 2 HCl + PtCl_4$ . Monoklin-prismatische (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476; TOPSÖE, *J.* 1883, 621; RIES, *Z. Kr.* 36, 327; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 496) Krystalle. D: 2,218 (RIES), F:  $214^\circ$  (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* 10, 112). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem ( $H_2O$ ). —  $2 C_3H_7N + 2 HBr + PtBr_4$ . Rote monokline (LENK, *B.* 42, 4248) Täfelchen. F:  $257-258^\circ$  (Zers.) (GUTBIER, BAURIEDL, *B.* 42, 4248).

Methylpropylamin  $C_4H_9N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Destillieren von 60 g rohem salzsaurem p-Nitroso-methylpropylanilin mit einer Lösung von 200 g NaOH in  $2\frac{1}{2}$  l

Wasser; man stellt das Hydrochlorid durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung dar und zersetzt es durch Destillieren mit KOH und wenig Wasser (STÖRMER, v. LEFEL, *B.* 29, 2113). — Flüssig. Riecht fischartig (ST., v. LEF.). Kp: 62–64°; D<sup>17</sup>: 0,7204 (ST., v. LEF.). —  $C_4 H_{11} N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (ST., v. LEF.). —  $2 C_4 H_{11} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Rhombisch-bipyramidale (LE BEL, *C. r.* 125, 352; RIES, *Z. Kr.* 36, 335; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 508) Krystalle (ST., v. LEF.). F: 200° (Zers.) (ST., v. LEF.). D<sup>18</sup>: 1,968 (LE BEL). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (ST., v. LEF.).

**Dimethylpropylamin**  $C_5 H_{13} N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . Dimethylammonium-dimethylpropylammonium-chloroplatinat  $C_2 H_5 N + C_5 H_{13} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Monoklin-prismatische Tafeln (RIES, *Z. Kr.* 36, 340; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 518). D: 2,044 (R.).

**Trimethylpropylammoniumhydroxyd**  $C_6 H_{17} ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Propylamin, Methyljodid und Methylalkohol (LANGELL, *G.* 16, 385); ferner aus 25 g 33%iger absol.-alkoh. Trimethylaminlösung und 20 g Propyljodid bei 0° (EMDE, *Ar.* 247, 378 Anm.; vgl. WEISS, *A.* 266, 145; H. MALBOT, A. MALBOT, *Bl.* [3] 7, 136). Die freie Base erhält man aus dem Jodid mit feuchtem Silberoxyd (L.). — Sie zerfällt bei der Destillation in Trimethylamin, Propylen und  $H_2 O$  (L.). — Salze.  $C_6 H_{17} N \cdot I$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (L.), 189° (E.). —  $C_6 H_{17} N \cdot Cl + AuCl_3$ . Blättchen mit schraffierter Oberfläche (aus Wasser) (E.); Nadeln (W.). Sintert bei 220°, schmilzt bei 221° (E.); F: 215° (W.). Ziemlich löslich in Wasser (E.). —  $2 C_6 H_{17} N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelber krystallinischer Niederschlag (L.); rote Tafeln (aus HCl-haltigem Wasser) (E.).

**Äthylpropylamin**  $C_5 H_{13} N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2 H_5$ . B. Entsteht neben wenig Äthyl-dipropylamin, wenn eine 33%ige wäßr. Lösung von Äthylamin mit Propylchlorid 21 Stunden im geschlossenen Rohr auf 125–140° erhitzt wird (COMANDUCCI, ARENA, *C.* 1907 II, 1396). Bei der Reduktion von Äthylpropylhydroxylamin ( $C_4 H_9 (C_2 H_5) N \cdot OH$  mit Zink und Schwefelsäure (BEWAD, *JK.* 32, 506; *J. pr.* [2] 63, 211). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>76</sub>: 79,8°; D<sup>24</sup>: 0,773 (C., A.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln (C., A.). —  $C_5 H_{13} N + HCl$ . Zerfließliche Nadelchen. F: 217–218° (C., A.), 225–226° (B.). —  $C_5 H_{13} N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe krystallinische Masse. F: 86–87° (C., A.). —  $2 C_5 H_{13} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangegelb (C., A.). Rhombisch-bipyramidale (LE BEL, *C. r.* 125, 352; RIES, *Z. Kr.* 36, 336; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 509). F: 198–199° (C., A.), 184–185° (B.). D<sup>18</sup>: 1,89 (LE BEL).

**Methyläthylpropylamin**  $C_6 H_{15} N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_2 H_5$ . B. Bei der Elektrolyse von Methyläthylpropylphenylammoniumjodid in wäßr. Lösung an Bleikathoden (EMMERT, *B.* 42, 1510). —  $2 C_6 H_{15} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Ditetragonal-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* 36, 350; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 520) Krystalle. D: 1,882 (R.).

**Diäthylpropylamin**  $C_7 H_{17} N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2 H_5)_2$ . —  $2 C_7 H_{17} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Monoklin-prismatische (RIES, *Z. Kr.* 36, 353; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 521) Krystalle. D: 1,805 (R.).

**Diäthylpropylaminooxyd**  $C_7 H_{17} ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2 H_5)_2 \cdot O$ . B. Man läßt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Zinkdiäthyl in Äther mit 1 Mol.-Gew. Nitropropan 5 Tage stehen; man gießt das Produkt in Eiswasser, destilliert mit Wasserdämpfen, behandelt das Destillat mit Salzsäure, übersättigt die abfiltrierte salzsaure Lösung mit Kali und destilliert (BEWAD, *JK.* 21, 44; *B.* 22 Ref., 250). — Flüssig. Kp<sub>76</sub>: 167–170°. D<sup>0</sup>: 0,8880. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Reduziert Silber- und Kupfersalze. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Diäthylpropylamin reduziert. —  $C_7 H_{17} ON + HCl$ . Hygrokopische Krystalle.

**Triäthylpropylammoniumhydroxyd**  $C_9 H_{23} ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2 H_5)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Propylamin durch Erhitzen mit Äthyljodid, Abscheiden des entstandenen Basengemischs, erneute Behandlung mit  $C_2 H_5 I$  und mehrfache Wiederholung dieser Operationen (MENDRUS, *A.* 121, 136). —  $C_9 H_{23} N \cdot I$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Äther. —  $2 C_9 H_{23} N \cdot Cl + PtCl_4$ . Dunkelorange-rote Oktaeder.

**Dipropylamin**  $C_7 H_{15} N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 NH$ . B. Aus Propyljodid und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade, neben Mono- und Tripropylamin (VINCENT, *C. r.* 103, 208; *J.* 1896, 695). — Flüssig. Brennbar (V.). Erstarrt bei etwa –60° (PICKERING, *Soc.* 63, 171). Kp: 109,4–110,4° (PERKIN, *Soc.* 55, 693). D<sup>0</sup>: 0,756 (V.); D<sup>1</sup>: 0,7524; D<sup>12</sup>: 0,7471; D<sup>15</sup>: 0,7430; D<sup>20</sup>: 0,7393; D<sup>25</sup>: 0,7357 (PE.); D<sup>30</sup>: 0,753; D<sup>35</sup>: 0,7356 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293); D<sup>40</sup>: 0,7384 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 216). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,40242; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,40455; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,41453 (BR.). Molekular-Refraktion und -Dispersion: GL., *Soc.* 59, 296. Verdampfungswärme, spezifische Wärme: KAHLBERG, *C.* 1901 II, 387. Neutralisationswärme: COLSON, *A. ch.* [6] 19, 412. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $1,02 \times 10^{-3}$  (BRIDG, *Ph. Ch.* 13, 297). Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3; MATHEWS, *C.* 1906 I, 224. Magnetische

Rotation: PERKIN, *Soc.* 55, 748. — Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 270; vgl. Vo., *A.* 345, 257. Reaktionen mit verschiedenen Metallsalzen: VINCENT, *Bl.* [2] 46, 287. Dipropylamin liefert mit Äthyljodid Äthyldipropylamin (v. BRAUN, *B.* 33, 1446). Über die Reaktion mit Äthylbromid unter verschiedenen Bedingungen vgl.: PINNER, FRANZ, *B.* 38, 1546. Geschwindigkeit der Reaktion mit Halogennitrobenzolen: PERNA, *It.* 35, 114; *C.* 1903 I, 1127. — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* 54, 130.

Hydrate des Dipropylamins  $2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Erstarrungspunkt:  $-17,20^\circ$  (PICKERING, *Soc.* 63, 171). —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Erstarrt unterhalb  $-50^\circ$ . Schwer löslich in Wasser (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 27, 458; *B.* 27 Ref., 579).

Salze des Dipropylamins  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{HCl} + \text{ICl}$ . Orangerote Krystalle. F:  $45^\circ$  (WERNER, *Soc.* 89, 1639). —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{HBr} + \text{Br}$ . Rotgelbe Krystalle (NORRIS, KIMBERLEY, *Am.* 20, 62). —  $2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Platten oder Prismen (aus Wasser), die in dicker Schicht purpurn erscheinen. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung zu einer blauen Flüssigkeit (EKELEY, *Am. Soc.* 31, 666).

Saures Oxalat  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Flache Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei  $19^\circ$  5 Tle. (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 406). — Cyanat. Weißes hygroskopisches Salz. Umlagerung in Dipropylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln: MICHAEL, HIBBERT, *A.* 364, 142. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{RuCl}_4$ . Fast schwarzgrüne Nadeln (GUTBIER, ZWICKER, *B.* 40, 694). —  $2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{IrCl}_4$ . Braunrote monokline (LENK, *Ph. Ch.* 69, 306) Krystalle (aus 10% iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* 69, 311). —  $2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Monoklin-prismatisch (RIES, *Z. Kr.* 36, 337; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 510).  $D^{18}_D$ : 1,704 (LE BEL, *C. r.* 125, 352). Über eine bei  $89^\circ$  auftretende zweite Modifikation vgl. RIES, *Z. Kr.* 39, 58. —  $2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PtBr}_4$ . Dimorph (LE BEL, *C. r.* 125, 354); keine der beiden Modifikationen ist mit dem Chloroplatinat isomorph. Erste Modifikation: Tief braunrote, monoklin-prismatische Krystalle;  $D^{17}_D$ : 2,492 (RIES, *Z. Kr.* 36, 338; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 511). Zweite Modifikation: Braunschwarze, metallglänzende, monoklin-prismatische Krystalle;  $D$ : 2,229 (RIES, *Z. Kr.* 36, 339; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 510).

Methyldipropylamin  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Dipropylamin mit einem großen Überschuß von methylschwefelsaurem Kalium auf dem Wasserbade (PASSON, *B.* 24, 1680). — *Darst.* Aus Dipropylamin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* 33, 1446). — Öl. Kp:  $117^\circ$  (P.),  $113-114^\circ$  (v. B.). —  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} + \text{HCl}$  (P.). —  $2\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangerote ditetragonal-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* 36, 354; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 521) Krystalle (P.).  $D$ : 1,737 (R.).

Äthyldipropylamin  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Erwärmen von Dipropylamin mit einem großen Überschuß von äthylschwefelsaurem Kalium, gelöst in Wasser, auf dem Wasserbade (PASSON, *B.* 24, 1680). Aus Dipropylamin und Äthyljodid (v. BRAUN, *B.* 33, 1446). Entsteht neben viel Äthylpropylamin, wenn man eine 33% ige wäßr. Lösung von Äthylamin mit Propylchlorid 21 Stunden auf  $125-140^\circ$  im geschlossenen Rohr erhitzt (COMANDUCCI, ARENA, *C.* 1907 II, 1396). — Flüssig. Kp<sub>760</sub>:  $137,2^\circ$  (C., A.); Kp:  $132-134^\circ$  (P.),  $128-130^\circ$  (v. B.).  $D^{20}_D$ : 0,807 (C., A.). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol (C., A.). —  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} + \text{HCl}$ . Zerfließliche farblose Nadeln. F:  $113-115^\circ$  (C., A.). —  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Nadeln (P.), Schuppen (C., A.). F:  $96^\circ$  (P.),  $93-94^\circ$  (C., A.). Ziemlich löslich in Wasser (P.). —  $2\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefelbe ditetragonal-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* 36, 355; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 522) Krystalle. F:  $175^\circ$  (C., A.).  $D$ : 1,726 (R.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P.). Geht bei  $107^\circ$  in eine zweite Modifikation über; beim Abkühlen findet Rückverwandlung erst bei  $78-88^\circ$  statt (R.).

Tripropylamin  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_3\text{N}$ . *B.* Aus Propyljodid und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade, neben Di- und Tripropylamin (VINCENT, *C. r.* 103, 208; *J.* 1886, 695). Aus Tetrapropylammoniumhydroxyd durch Destillation der wäßr. Lösung, neben Propylen (ZANDER, *A.* 214, 171). Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine heiße wäßr. Lösung des Tripropylaminoxyds (S. 140) (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* 34, 2502). — Flüssig. Kp:  $156,5^\circ$  (korrt.) (Z.).  $D^{20}_D$ : 0,7703;  $D^{20}_D$ : 0,7535 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293);  $D^{18}_D$ : 0,7563 (Z.);  $D^{18}_D$ : 0,7573 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218). Ausdehnungskoeffizient:  $Z$ . In Wasser sehr wenig löslich (Z.). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* 66, 141; *G.* 39 I, 572.  $n^{20}_D$ : 1,41515;  $n^{18}_D$ : 1,41756;  $n^{15}_D$ : 1,42814 (BR.);  $n^{12}_D$ : 1,4171 (GL.). Molekular-Refraktion und -Dispersion: GL. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 55, 748. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,5 \times 10^{-4}$  (BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 297). Salzbildung des Tripropylamins mit Enolen und Verwendung als Reagens zur Unterscheidung zwischen Enol- und Keto-Verbindungen: MICHAEL, SMITH, *A.* 363, 36. — Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung: VORLÄNDER,

BLAU, WALLIS, A. 345, 272; vgl. Vo., A. 345, 257. Liefert mit Bromcyan Dipropylcyanamid neben Propylbromid (v. BRAUN, B. 33, 1446).

Hydrat des Tripropylamins  $C_9 H_{21} N + H_2 O$ . Flüssig. Sehr wenig löslich in Wasser (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 27, 460; B. 27 Ref., 579).

Verbindung von Tripropylamin mit Jod  $C_9 H_{21} N + I_2$ . B. Aus Tripropylamin und Jod in äther. Lösung (NORRIS, FRANKLIN, *Am.* 21, 506). F: 66°. Unlöslich in Äther, löslich in Chloroform. Verflüssigt sich mit Wasser.

Salze des Tripropylamins.  $C_9 H_{21} N + HCl + ICl$ . Zerfließliche hellorangefarbige Krystalle. F: 42° (WERNER, *Soc.* 89, 1639). —  $C_9 H_{21} N + HBr + Br$ . B. Aus Tripropylammoniumbromid und Brom (NORRIS, KIMBERLEY, *Am.* 20, 62) Krystalle. —  $2 C_9 H_{21} N + H_2 S$ . Krystallpulver. Zersetzt sich zwischen -50° und -40° (PETERS, B. 40, 1481). —  $C_9 H_{21} N$

+  $SO_3 = (C_3 H_7)_3 N \begin{smallmatrix} SO_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$  (?) („Anhydrotripropylsulfamidsäure“). B. Durch Einleiten von  $SO_3$  in eine kalte wäßr. Lösung von Tripropylaminoxyd (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, B. 34, 2502). Durch Einw. von  $SO_3$  auf Tripropylamin (M., W.). Kryställchen. F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Wasser, Ligroin. Geht durch Erhitzen mit Wasser in Tripropylammoniumsulfat über. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$2 C_9 H_{21} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Schwer löslich (MALBOT, A. ch. [6] 13, 482). Trimorph. Erste Modifikation: Triklin-pinakoidale Krystalle; D: 1,649 (RIES, Z. Kr. 36, 355; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 522). Zweite Modifikation. Rhombisch-bipyramidale Krystalle; D: 1,588 (R., Z. Kr. 36, 355; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 522). Dritte Modifikation: Tetragonal (R., Z. K. 39, 66).

Tripropylaminoxyd  $C_9 H_{21} ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3 NO$ . B. Entsteht als Hydrat  $(C_3 H_7)_3 N(OH)$ , aus Tripropylamin und Wasserstoffsuperoxyd in Alkohol- oder Acetonlösung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 1008; MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, B. 33, 160; 34, 2501). Bildet sich bei 2-tägiger Einw. von 3 g Propyljodid auf 2 g Dipropylhydroxylamin  $(C_2 H_5)_2 N \cdot OH$  in überschüssiges Natriumpropylat enthaltender propylalkoh. Lösung bei 60–70° (M., W., B. 34, 2500). Entsteht aus 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 7 g Propyljodid in natriumpropylathaltigem Propylalkohol, neben Dipropylhydroxylamin (M., W., B. 34, 2501). — Das Hydrat bildet sehr zerfließliche Nadeln (D., G.) oder krystallinische Massen (M., W., B. 34, 2501). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (D., G.). Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum glatt in Dipropylhydroxylamin und Propylen; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entsteht daneben auch Tripropylamin (M., W., B.

33, 161). Wird von  $SO_2$  in der Kälte in die Verbindung  $(C_3 H_7)_3 N \begin{smallmatrix} SO_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$  (?) (s. o.), in der Wärme in Tripropylamin übergeführt (M., W., B. 34, 2502). —  $C_9 H_{21} ON + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: ca. 90°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (D., G.). —  $C_9 H_{21} ON + HCl + AuCl_3$ . Goldfarbene Krystalle (aus Wasser) (D., G.). —  $2 C_9 H_{21} ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangerote Prismen (aus Wasser). F: 174–175° (D., G.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Methyltripropylammoniumhydroxyd  $C_{10} H_{25} ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3 N(CH_3) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Tripropylamin und Methyljodid (WEDEKIND, B. 35, 774). — Salze.  $C_{10} H_{25} N \cdot I$ . Blättchen (aus Alkohol-Äther). Zersetzt sich bei 207–208° (W.). —  $C_{10} H_{25} N \cdot Cl + FeCl_3$ . B. Durch Auflösen des Chlorids, erhalten aus dem Jodid in Wasser mit  $AgCl$ , in möglichst wenig verd. Salzsäure, Versetzen der Lösung mit überschüssiger 50%iger Eisenchloridlösung und Zutropfen von rauchender Salzsäure (SCHOLTZ, *Ar.* 247, 538). Gelbe Krystalle. F: 80°. —  $2 C_{10} H_{25} N \cdot Cl + PtCl_4$ . Krystallisiert in 3 verschiedenen Krystallausbildungen (LE BEL, C. 1904 II, 816; RIES bei *Groth, Ch. Kr.* 1, 481).

Äthyltripropylammoniumhydroxyd  $C_{11} H_{27} ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3 N(C_2 H_5) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Tripropylamin mit Äthyljodid (WEDEKIND, *Soc.* 89, 1637). — Salze.  $C_{11} H_{27} N \cdot Cl + ICl$ . B. Aus der Verbindung  $C_{11} H_{25} N \cdot Cl + ICl_3$  beim Erhitzen bis 130° oder mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge (W.). Aus Äthyltripropylammoniumchlorid mit einer Lösung der Verbindung  $HICl_3$  (W.). Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 94°. —  $C_{11} H_{27} N \cdot Cl + ICl_3$ . B. Bei der Einw. von Chlor auf Äthyltripropylammoniumjodid (W.). Hellgelbes Pulver. Gibt beim Erhitzen bis 130° die Verbindung  $C_{11} H_{27} N \cdot Cl + ICl$ . —  $C_{11} H_{27} N \cdot I$ . Prismen (aus Alkohol). F: 238° (Zers.). —  $2 C_{11} H_{27} N \cdot Cl + PtCl_4$ . Existiert in 2 Krystallausbildungen (LE BEL, C. 1904 II, 815; vgl. RIES bei *Groth, Ch. Kr.* 1, 481).

Tetrapropylammoniumhydroxyd  $C_{12} H_{29} ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4 N \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Propyljodid und konz. wäßr. Ammoniak bei 150° (MALBOT, A. ch. [6] 13, 483). Ferner aus Propyljodid und Tripropylamin (WEDEKIND, B. 35, 774). — Salze.  $C_{12} H_{29} N \cdot I$ . Rhombisch-bipyramidale (SLAVÍK, Z. Kr. 36, 274) Krystalle. Zersetzt sich gegen 280° (W.).

D: 1,317 (S.). Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Alkohol, wenig in Äther. Löslichkeit in organischen Verbindungen verschiedener Art: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 709. Wärmetönung beim Lösen in verschiedenen organischen Mitteln: WA., *Ph. Ch.* 58, 492. Dichten und Brechungsexponenten der Lösungen in verschiedenen organischen Mitteln: WA., *Ph. Ch.* 59, 400; 60, 94). Leitfähigkeit in Nitrobenzol: DAWSON, JACKSON, *Soc.* 93, 2071. Wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen dunkelgraugrün (GOLDSTEIN, *B.* 36, 1979). —  $2C_3H_7N \cdot Cl + SnCl_4$ . Dimorph. Erste Modifikation: Triklin-pinakoidale Krystalle.  $D^{20}_D$ : 1,548. Zweite Modifikation: Rhombisch-bipyramidale Krystalle.  $D^{20}_D$ : 1,314 (RIES, *Z. Kr.* 39, 72; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 529). —  $2C_3H_7N \cdot Cl + PtCl_4$ . Dimorph. Erste Modifikation: Triklin-pinakoidale Krystalle.  $D$ : 1,515. Zweite Modifikation: Rhombisch-bipyramidale Krystalle (RIES, *Z. Kr.* 36, 362; 39, 69; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 530).

**Oxymethyl-propylamin, Propylaminomethanol, Propylaminomethylalkohol**  $C_3H_7ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Propylamin und Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 28, 363; *Bl.* [3] 13, 157). —  $D^{20}_D$ : 0,8993.

**Oxymethyl-dipropylamin, Dipropylaminomethanol, Dipropylaminomethylalkohol**  $C_7H_{17}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus gleichmolekularen Mengen Dipropylamin und Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 28, 372; *Bl.* [3] 13, 158). —  $D^{20}_D$ : 0,8482.

**Bis-[dipropylamino]-methan, N.N.N'.N'-Tetrapropyl-methylendiamin**  $C_{15}H_{30}N_2 = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_2CH_2$ . B. Aus 6 g Polyoxymethylen und 40 g Dipropylamin (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 36, 122). Aus 2 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 26, 204; *B.* 26 Ref., 935). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215–225° (E.), bei 225–230° (H.).  $K_{P_{15}}$ : 115° (v. BRAUN, RÖVER, *B.* 36, 1197).  $D^{20}_D$ : 0,8014 (H.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (E.). — Wird durch verd. Salzsäure in Polyoxymethylen und Dipropylamin zerlegt.

**Methylen-bis-[methyldipropylammoniumjodid]**  $C_{15}H_{30}N_2I_2 = I(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3))I$ . B. Aus Bis-dipropylaminomethan und Methyljodid in trockenem Äther ohne Erwärmen (v. BRAUN, RÖVER, *B.* 36, 1199). — Weißes Krystallpulver. F: 96°. — Entwickelt mit Wasser Formaldehyd.

**Jodmethyl-tripropyl-ammoniumjodid**  $C_{10}H_{23}NI_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N(CH_2I)I$ . B. Aus Tripropylamin und Methylenjodid durch 1-stündiges Erwärmen in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* 35, 3052). — Tafeln aus Wasser. F: 177°.

**Trimolekulares Methylen-propylamin**  $C_{12}H_{27}N_3 = C_3H_7 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot N(C_3H_7) \\ CH_2 \cdot N(C_3H_7) \end{smallmatrix} \rangle CH_2$ . s. Tris-formalpropylamin, Syst. No. 3796.

**Propyliden-propylamin, Propionaldehyd-propylimid**  $C_6H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus gleichmolekularen Mengen Propylamin und Propionaldehyd unter Eiskühlung (CHANCEL, *Bl.* [3] 11, 933; HENRY, DEWAIL, *C.* 1904 II, 945). — Flüssig.  $K_{P_{100}}$ : 102° (CH.).  $D^{20}_D$ : 0,84 (CH.);  $D^{15}_D$ : 0,7604 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390). Schwer löslich in Wasser (CH.).  $n^{17}_D$ : 1,41032;  $n^{15}_D$ : 1,41269;  $n^{14}_D$ : 1,42380 (B.). — Verbindet sich mit HCN zu Cyan-dipropylamin  $C_6H_{13} \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_3H_7$  (H., D.).

**Propylisocyanid, Propylcarbylamin**  $C_4H_7N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C <$ . B. Durch Erhitzen von Silbercyanid und Propyljodid bei Wasserbadtemperatur, Entfernen des überschüssigen Propyljodids durch Äther und Zersetzung der Reaktionsmasse mit Kaliumcyanid und Wasser (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] 14, 412). — Kp: 99,5° (G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 638,9 Cal. (G.; vgl. LEMOULT, *C. r.* 143, 1603). —  $C_4H_7N + CuCN$ . Tafeln (G., *A. ch.* [8] 14, 430). —  $C_4H_7N + AgCN$ . Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 759,5 Cal. (G., *A. ch.* [8] 14, 426).

**Ameisensäure-dipropylamid, N.N-Dipropyl-formamid, Formyldipropylamin**  $C_7H_{15}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CHO$ . B. Aus 30 g Dipropylamin und 14 g 100%iger Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 516). Durch Destillation von salzsaurem Dipropylamin mit Natriumformiat (v. BRAUN, *B.* 36, 2287). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp: 202–204° (v. B.);  $K_{P_{14}}$ : 96–97° (O. SCH., *Ph. Ch.* 58, 516; *B.* 36, 2476).  $D^{20}_D$ : 0,8897;  $n^{20}_D$ : 1,43638;  $n^{15}_D$ : 1,43883;  $n^{17}_D$ : 1,45061 (O. SCH.).

**Essigsäure-propylamid, N-Propyl-acetamid, Acetylpropylamin**  $C_8 H_{11} ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Propylamin und Acetylchlorid in Äther unter Eiskühlung (CHANCEL, *Bl.* [3] 11, 934). Aus Natriumacetamid und Kaliumpropylsulfat beim Erhitzen (TITHERLEY, *Soc.* 79, 402). — Flüssig. Kp: 222–225° (CH.). —  $C_8 H_{11} ON + HCl$ . Zerfließliche Nadeln. F: 47° (T.). —  $NaC_2 H_3 O_2$ . Weißes Pulver (T.).

**Essigsäure-dipropylamid, N,N-Dipropyl-acetamid**  $C_9 H_{13} ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 N \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Dipropylamin mit Acetylchlorid (CHANCEL, *Bl.* [3] 11, 935). — Flüssig. Kp: 209–210°.

**N,N'-Dipropyl-acetamidin**  $C_8 H_{13} N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem „Hydrochlorid“ des Acetiminooäthyläthers mit Propylamin (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 113). —  $C_8 H_{13} N_2 + HCl$ . Prismen (aus Aceton). F: 170–171°.

**Propionsäure-dipropylamid, N,N-Dipropyl-propionamid**  $C_9 H_{13} ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dipropyldithiocarbamidsaurem Dipropylamin ( $C_3 H_7)_2 N \cdot CS \cdot SH + C_2 H_5 \cdot NH_2$  und Propionylchlorid infolge Zersetzung des primär entstehenden Dithiourethans ( $C_3 H_7)_2 N \cdot CS \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$  (v. BRAUN, *B.* 36, 3525). — Farbloses Öl. Kp: 227°;  $Kp_{16}$ : 107–108°.

**N,N-Dipropyl-propionamidin**  $C_8 H_{13} N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 N : C(NH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem „Hydrochlorid“ des Propioniminoäthyläthers mit 1 Mol.-Gew. Dipropylamin (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 119). — Flüssig. Kp: 203–204°.

**Oxalsäure-mono-propylamid, N-Propyl-oxamidsäure**  $C_7 H_9 O_3 N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 H$ . *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Propylamin, neben N,N'-Dipropyl-oxamid (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 408). — Nadeln. F: 109–110°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. —  $Ca(C_2 H_3 O_2)_2 + 2 H_2 O$ . Krystallisiert auch mit  $3 H_2 O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 1,4 Tle.

**Oxalsäure-bis-propylamid, N,N'-Dipropyl-oxamid**  $C_8 H_{11} O_3 N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Propylamin (WALLACH, *A.* 214, 312). — Blätter. F: 162°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Chloroform, weniger in Alkohol und Äther.

**Kohlensäure-methylester-propylamid, N-Propyl-carbamidsäure-methylester, N-Propyl-urethylan**  $C_6 H_{11} O_2 N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Chlorameisensäure-methylester und Propylamin in Wasser unter Kühlung (THOMAS, *R.* 9, 71). — Flüssig.  $Kp_{755}$ : 180°.  $D^{15}$ : 0,992.

**Kohlensäure-äthylester-propylamid, N-Propyl-carbamidsäure-äthylester, N-Propyl-urethan**  $C_6 H_{11} O_2 N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Aus Chlorameisensäure-äthylester und Propylamin in Wasser unter Kühlung (SCHREINER, *J. pr.* [2] 21, 125). — Kp: 186°.

**N-Propyl-harnstoff**  $C_4 H_{10} ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Propylisocyanat und Ammoniak (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 101). Aus schwefelsaurem Propylamin und Kaliumcyanat (CH., *Bl.* [3] 9, 102). — F: 107°.

**N,N'-Dipropyl-harnstoff, symm. Dipropylharnstoff**  $C_7 H_{13} ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N,N'-Dipropyl-thioharnstoff mit feuchtem Quecksilberoxyd (HECHT, *B.* 23, 285). Aus Propylisocyanat und Propylamin in Wasser (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 104). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 105° (H.), 104° (CH.). Kp: 255° (CH.). Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol, Äther und warmem Benzol (CH.).

**N-Propyl-N'-butyryl-harnstoff**  $C_8 H_{15} O_2 N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei Einw. von Alkali auf ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Butyramid und 1 Mol.-Gew. Brom (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 757). — Blättchen. F: 99°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther.

**N-Propyl-thioharnstoff**  $C_4 H_9 N_2 S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus Propylsenföhl und Ammoniak (HECHT, *B.* 23, 283). — Monoklin-prismatische (HAUSHOFER, *B.* 23, 283; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 557) Tafelchen (aus Alkohol) (H.). F: 110° (H.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser (H.).

**N-Methyl-N'-propyl-thioharnstoff**  $C_5 H_{11} N_2 S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Propylamin und Methylsenföhl (HECHT, *B.* 23, 284). Aus Methylamin und Propylsenföhl (H.). — Blättchen (aus ganz verd. Alkohol). F: 79°. Äußerst leicht löslich in Aceton und Chloroform, sehr leicht in Alkohol, leicht in Äther,  $CS_2$  und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

**N-Äthyl-N'-propyl-thioharnstoff**  $C_6H_{14}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Propylamin und Äthylsenföhl (HECHT, B. 23, 284). Aus Äthylamin und Propylsenföhl (H.). — Blättchen. F: 52°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

**N,N'-Dipropyl-thioharnstoff**  $C_7H_{16}N_2S = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$ . B. Entsteht neben Propylsenföhl, wenn man propyldithiocarbamidsaures Propylamin, gelöst in Alkohol, mit einer konz. wäbr. Lösung von Quecksilberchlorid versetzt und dann im Dampfstrom destilliert (HECHT, B. 23, 284). — Blättchen (aus Wasser). F: 71° (H.), 68° (CHANCELL, C. r. 116, 62). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (H.).

**ω-Propyl-dithiobiuret**  $C_5H_{11}N_3S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Man gibt Propylsenföhl zu einer alkoh. Lösung von Natriumcyanamid, löst den Rückstand der alkoh. Lösung in Wasser, gibt  $NH_4Cl$  hinzu und behandelt die wäbr. Lösung erst in der Kälte, dann bei Siedehitze mit  $NH_3$  und  $H_2S$  (HECHT, B. 25, 754). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 121°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**S-Methyl-N-propyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $C_6H_{11}N_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CN$ . Zur Konstitution vgl.: WHEELER, JAMESON, *Am. Soc.* 25, 719. — B. Aus der Natriumverbindung des N-Propyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Methyljodid (HECHT, B. 23, 1662). — Blättchen. F: 115°.

**S-Äthyl-N-propyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $C_7H_{13}N_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5) : N \cdot CN$ . Zur Konstitution vgl.: WHEE., J., *Am. Soc.* 25, 719. — B. Aus der Natriumverbindung des N-Propyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Äthyljodid (H., B. 23, 1662). — Undeutliche Blättchen (aus heißem Wasser). F: 56°.

**N,S-Dipropyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $C_8H_{15}N_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : N \cdot CN$ . Zur Konstitution vgl.: WHEE., J., *Am. Soc.* 25, 719. — B. Aus der Natriumverbindung des N-Propyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Propyljodid (HECHT, B. 23, 1662). — Krystallpulver, aus feinen Nadeln bestehend (aus Wasser). F: 56°.

**N-Propyl-S-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $C_8H_{13}N_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) : N \cdot CN$ . Zur Konstitution vgl.: WHEE., J., *Am. Soc.* 25, 719. — B. Aus der Natriumverbindung des N-Propyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Allyljodid (H., B. 23, 1662). — Krystallmasse (aus Wasser). F: 50,5°.

**N-Propyl-dithiocarbamidsäure**  $C_4H_7NS_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot H$ . B. Das Natriumsalz entsteht aus gleichmolekularen Mengen Propylamin,  $CS_2$  und  $NaOH$  (DELÉPINE, C. r. 144, 1126; Bl. [4] 3, 643). —  $NaC_4H_7NS_2 + 4H_2O$ . Farblose, an der Luft verwitternde Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert das Wasser im Trockenschrank ohne merkliche Zersetzung (D., C. r. 146, 982; Bl. [4] 3, 649). —  $CuC_4H_7NS_2$ . Orangegelbe Krystalle. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln (D., Bl. [4] 3, 652).

**N,N'-Dipropyl-thiuramdisulfid**  $C_8H_{15}N_2S_4 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S]_2$ . B. Aus eiskalter alkoh. Lösung von Propylamin und  $CS_2$  mit berechneter Menge Jod (v. BRAUN, B. 35, 821). — F: 53°. — Zersetzt sich beim Stehen rascher als die niederen Homologen.

**N-Methyl-N-propyl-harnstoff**  $C_5H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem Methylpropylamin und Kaliumcyanat (STÖRMER, LEPEL, B. 29, 2114). — Schuppen (aus siedendem Benzol). F: 95°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, siedendem Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin.

**N,N-Dipropyl-carbamidsäure-methylester, N,N-Dipropyl-urethylan**  $C_8H_{17}O_2N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf Dipropylamin in Äther in Gegenwart von wäbr. Kalilauge (Mc KEE, *Am.* 42, 21). —  $Kp_{76}$ : 191°. Ist in kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in warmem Wasser; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in konz. Säuren.

**N,N-Dipropyl-carbamidsäure-äthylester, N,N-Dipropyl-urethan**  $C_9H_{19}O_2N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Dipropylamin und Chlorameisensäureäthylester (v. BRAUN, B. 36, 2287) in Äther in Gegenwart von Kalilauge (Mc KEE, *Am.* 42, 22). — Flüssig.  $Kp_{76}$ : 200° (Mc K.);  $Kp_{20}$ : 97° (v. B.).

**N,N-Dipropyl-carbamidsäure-chlorid**  $C_7H_{14}ONCl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot COCl$ . B. Durch Destillation von trockenem Dipropylammoniumchlorid im Phosgenstrom (v. BRAUN, B. 36, 2273). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ : 100–104°.

**N,N-Dipropyl-harnstoff, asymm. Dipropylharnstoff**  $C_7H_{15}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus schwefelsaurem Dipropylamin und  $KCNO$  (VAN DER ZANDE, R. 8, 229). Aus O-Methyl-N,N-dipropyl-isoharnstoff  $(C_3H_7)_2N \cdot C(O \cdot CH_3) : NH$  beim Erwärmen mit Salzsäure (Mc KEE, *Am.* 42, 20). — Nadeln (aus Ligroin) (v. D. Z.). F: 76° (Z.); 57° (CHANCELL, Bl. [3] 9, 103). Äußerst löslich (v. D. Z.). —  $C_7H_{15}ON_2 + 2HNO_3$ . Bei niedriger Temperatur krystallinisch (v. D. Z.). — Oxalat  $2C_7H_{15}ON_2 + C_2H_2O_4$ . Nadeln. F: 103° (v. D. Z.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.



**N.N.N'.N'-Tetrapropyl-harnstoff**  $C_{12}H_{28}ON_4 = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_2CO$ . B. Aus Dipropylamin und Phosgen in Benzol (CHANCEL, *Bl.* [3] 11, 936). — Sirup. Kp: 258°. D°: 0,905.

**Äthyliden-bis-[N.N-dipropyl-harnstoff]**  $C_{16}H_{34}O_2N_4 = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH]_2$ ,  $CH \cdot CH_3$ . B. Aus N.N-Dipropyl-harnstoff und Acetaldehyd in äther. Lösung (VAN DER ZANDE, *R.* 8, 237). — Krystalle (aus Äther). F: 113°. Sehr leicht löslich in Äther.

**N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-N'.N'-dipropyl-harnstoff**  $C_9H_{17}O_2N_3Cl_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ . B. Aus N.N-Dipropyl-harnstoff mit Chloral in Äther (VAN DER ZANDE, *R.* 8, 240). — Krystalle (aus Äther). F: 128°.

**Hydrat**  $C_9H_{19}O_3N_3Cl_3$ . B. Durch Mischen gleichmolekularer Mengen N.N-Dipropyl-harnstoff und Chloralhydrat in wäßr. Lösung (v. D. Z.). — F: 51°.

**Onanthylden-bis-[N.N-dipropyl-harnstoff]**  $C_{27}H_{44}O_2N_4 = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH]_2CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . B. Aus N.N-Dipropyl-harnstoff und Onanthol in Äther (VAN DER ZANDE, *R.* 8, 243). — F: 113°.

**O-Methyl-N.N-dipropyl-isoharnstoff**  $C_8H_{18}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C(O \cdot CH_3) : NH$ . B. Eine methylalkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Dipropylcyanamid wird mit einer methylalkoh. Lösung von 1,1 Mol.-Gew. Natriummethylat  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang auf 65° erhitzt (Mc KEE, *Am.* 36, 209; 42, 20). — Öl. Kp<sub>15</sub>: 203°; Kp<sub>18</sub>: 98°; D<sub>15</sub>: 0,9103; in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem (Mc K., *Am.* 36, 209). — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in Dipropylharnstoff über (Mc K., *Am.* 42, 21). —  $C_8H_{18}ON_2 + HCl$ . Geht beim Erwärmen unter Abspaltung von Methylchlorid in Dipropylharnstoff über (Mc K., *Am.* 42, 20).

**O-Äthyl-N.N-dipropyl-isoharnstoff**  $C_8H_{20}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C(O \cdot C_2H_5) : NH$ . B. Bei Einw. von Natriumäthylat auf Dipropylcyanamid in Alkohol (Mc KEE, *Am.* 42, 22). — Kp<sub>10</sub>: 92°. — Wird bei 50-stündigem Erhitzen auf 100° nicht merkbar zersetzt.

**Dipropylcyanamid**  $C_7H_{14}N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CN$ . B. Aus Dipropylamin und Bromcyan in Äther (WALLACH, *B.* 32, 1873). Aus Dipropylamin mit Kaliumcyanid und Brom in Wasser (CHANCEL, *C. r.* 116, 329; *Bl.* [3] 9, 239). Aus N-Chlor-dipropylamin mit Kaliumcyanid in Alkohol (BERG, *C. r.* 116, 327; *A. ch.* [7] 3, 354). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Bromcyan auf Dipropylaminoacetonitril  $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CN$  (v. BRAUN, *B.* 40, 3940). Aus Dipropylaminoessigsäureäthylester  $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Bromcyan (v. Br., *B.* 40, 3941). Aus Tripropylamin, Äthylpropylamin oder Methylidipropylamin und Bromcyan (v. Br., *B.* 38, 1447). Aus Tetrapropylmethyldiamin und Bromcyan in Äther, neben einer ätherunlöslichen Verbindung (v. Br., RÖVER, *B.* 36, 1198). Aus Dipropylbenzylamin und Bromcyan, neben Benzylbromid (v. Br., SCHWARZ, *B.* 35, 1282). — Darst. 20,2 g (1 Mol.-Gew.) Dipropylamin werden einer Lösung von 69 g Kaliumcyanid (4,5 Mol.-Gew.) in 200 ccm Wasser zugesetzt; zu dem Gemisch fügt man bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur eine Lösung von 11 ccm (1,1 Mol.-Gew.) Brom in 60 ccm Ligroin in Portionen von etwa 1 ccm. Man trennt dann die Ligroinschicht ab, wäscht sie mit verd. Natronlauge, trocknet mit Calciumchlorid, dampft das Ligroin ab und fraktioniert das verbleibende Öl im Vakuum (Mc KEE, *Am.* 36, 208). — Flüssig. Wird bei -50° nicht fest (CH.). Kp<sub>70</sub>: 220° (CH.); Kp<sub>21</sub>: 107° (CH.); Kp<sub>18</sub>: 104° (BE.); Kp<sub>15</sub>: 100° (v. Br., *B.* 40, 3941); Kp<sub>11</sub>: 95° (Mc K.); Kp<sub>10</sub>: 88-90° (W.). D°: 0,887 (BE.); D°: 0,88 (CH.); D<sub>15</sub>: 0,8616 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (CH.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42744; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,42979; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,44006 (BRÜHL). — Liefert mit Hydroxylamin in methylalkoh. Lösung das Oxim des N.N-Dipropyl-harnstoffs (s. u.) (v. Br., SCHWARZ, *B.* 36, 3661). Gibt mit H<sub>2</sub>S in alkoh.-ammoniakalischer Lösung N.N-Dipropyl-thioharnstoff (W.).

**N'-Oxy-N.N-dipropyl-guanidin, Oxim des N.N-Dipropyl-harnstoffs**  $C_7H_{17}ON_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C(N \cdot OH) : NH_2$ . B. Aus Dipropylcyanamid und Hydroxylamin in methylalkoh. Lösung (v. BRAUN, SCHWARZ, *B.* 36, 3661). — F: 115°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**N.N-Dipropyl-thiocarbamidsäure-chlorid**  $C_7H_{14}NClS = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CSCl$ . B. Aus Dipropylamin, gelöst in Wasser, mit Thiophosgen, gelöst in Chloroform (BILLETTER, v. PURY, *B.* 26, 1686; vgl. B., *B.* 20, 1629). — Flüssig. Kp<sub>10</sub>: 124,2-124,3° (B., v. P.).

**N.N-Dipropyl-thioharnstoff**  $C_7H_{16}N_2S = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus Dipropylcyanamid und H<sub>2</sub>S in alkoh. Ammoniak (WALLACH, *B.* 32, 1874). — F: 67°.

**N-Äthyl-N'.N'-dipropyl-thioharnstoff**  $C_8H_{20}N_2S = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Dipropylamin und Äthylsenföl in Petroläther (BILLETTER, v. PURY, *B.* 26, 1686). — Krystalle. F: 34-34,5°.

**N.N-Dipropyl-dithiocarbamidsäure-methylester, N.N-Dipropyl-dithiourethylan**  $C_8H_{17}NS_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CS_2 \cdot CH_3$ . B. Man löst 2 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. CS<sub>2</sub> in Alkohol und fügt 1 Mol.-Gew. Methyljodid hinzu (DELAFRÈRE, *C. r.* 124, 715; *Bl.* [3] 27, 588). — F: gegen 0°. Kp<sub>700</sub>: 275°; Kp<sub>77</sub>: 193°. D°: 1,0475; D<sub>15</sub>: 1,0377.

**N,N-Dipropyl-dithiocarbamidsäure-äthylester, N,N-Dipropyl-dithiourethan**  $C_6H_{13}NS_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chlordithioameisensäureäthylester und Dipropylamin in äther. Lösung unter Kühlung (v. BRAUN, B. 35, 3378). — Gelbes Öl.  $Kp_{760}$ : 170–172°.

**N,N-Dipropyl-dithiocarbamidsäure-propylester**  $C_9H_{15}NS_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Dipropylamin,  $CS_2$  und Propyljodid (v. BRAUN, B. 35, 3380). — Geruchlose Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 159–160°.

**N,N,N',N'-Tetrapropyl-thiuramdisulfid**  $C_{14}H_{29}N_2S_2 = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CS \cdot S -]_2$ . B. Man behandelt eine alkoh. Lösung von dipropyldithiocarbamidsäurem Dipropylamin, erhalten aus Dipropylamin und  $CS_2$ , unter Kühlung mit Jod (v. BRAUN, B. 35, 820). — F: 50°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Dipropylcarbodiimid**  $C_7H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von N,N'-Dipropyldithioharnstoff mit gelbem  $HgO$  (und Benzol) (CHANCEL, Bl. [3] 9, 239). — Bleibt bei –50° flüssig (CH.).  $Kp$ : 171°;  $Kp_{760}$ : 80° (CH.).  $D_4^{20}$ : 0,86 (CH.);  $D_4^{20}$ : 0,8381 (BRÜHL, Ph. Ch. 10, 218).  $n_D^{20}$ : 1,44253;  $n_D^{25}$ : 1,44541;  $n_D^{30}$ : 1,45830 (B.).

**Propylisothiocyanat, Propylsenföhl**  $C_4H_7NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CS$ . Darst. Man versetzt 1 Mol.-Gew. Propylamin, gelöst in der 3–4-fachen Menge Wasser, mit 1 Mol.-Gew.  $CS_2$ , dann mit 1 Mol.-Gew.  $NaOH$ , verdünnt die Lösung mit Wasser, fügt etwas mehr als 1 Mol.-Gew. basisches Bleiacetat hinzu und erhitzt (DELÉPINE, C. r. 144, 1126; Bl. [4] 3, 642). — Flüssig.  $Kp_{748}$ : 152,7°;  $D_4^{20}$ : 0,9909;  $D_4^{25}$ : 0,9304 (HECHT, B. 23, 282).

**Dithiokohlensäure-dimethylester-propylimid**  $C_6H_{12}NS_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C(S \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf das Reaktionsprodukt aus 2 Mol.-Gew. Propylamin und 1 Mol.-Gew.  $CS_2$  in alkoholischer Lösung (DELÉPINE, C. r. 134, 108; Bl. [3] 27, 58, 62). —  $Kp$ : 219°.  $D_4^{20}$ : 1,0597;  $D_4^{25}$ : 1,0451. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_6H_{12}NS_2 + HCl + HgCl_2$ . F: 92°. —  $C_6H_{12}NS_2 + HCl + 2HgCl_2$ . F: 87–88°. —  $C_6H_{12}NS_2 + HI + HgI_2$ . Gelbe Nadeln. F: 90°. —  $2C_6H_{12}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . F: 151°.

**N,N-Dipropyl- $\alpha$ -oxy-isobutyramidin**  $C_{10}H_{23}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C(:NH)O(OH)(CH_3)$ . B. Aus dem Hydrochlorid des  $\alpha$ -Oxy-isobutyriminoäthyläthers mit Dipropylamin (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 135).

**Links-drehendes Oxybernsteinsäure-bis-propylamid, Bis-propylamid der l-Äpfelsäure**  $C_{10}H_{20}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Tl. Propylamin und 1 1/2 Tln. l-Äpfelsäure-diäthylester bei 60° (MAC CRAE, Soc. 83, 1325; FRANKLAND, DONN, Soc. 89, 1863). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther) (F., D.). F: 126° (F., D.), 125,5° (MAC C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (F., D.), schwer in kaltem Benzol (MAC C.).  $[\alpha]_D^{20}$ : –41,90° in Pyridin ( $p = 4,530$ ), –52,91° in Methylalkohol ( $p = 5,020$ ), –53,43° in Eisessig ( $p = 4,278$ ) (F., D.);  $[\alpha]_D^{25}$ : –41,9° in Pyridin (4,789 g in 100 ccm Lösung);  $[\alpha]_D^{30}$ : –46,9° in Eisessig (4,798 g in 100 ccm Lösung) (MAC C.).

**Rechts-drehendes  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-bernsteinsäure-bis-propylamid, Bis-propylamid der d-Weinsäure**  $C_{10}H_{20}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus d-Weinsäure-dimethylester und Propylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, TWISS, Soc. 89, 1854). — Platten (aus Alkohol + Essigester). F: 216°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : +123,9° in Pyridin ( $p = 4,741$ ), +124,8° in Methylalkohol ( $p = 4,857$ ), +112,1° in Wasser ( $p = 2,717$ ).

**Unterchlorigsäure-propylamid, N-Chlor-propylamin, Propylchloramin**  $C_3H_7NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHCl$ . B. Aus Propylammoniumchlorid und Natriumhypochloritlösung (BERG, C. r. 116, 327; A. ch. [7] 3, 315, 321). — Stechend riechendes Öl. Erstarrt nicht bei –50°. Nicht destillierbar.  $D_4^{20}$ : 1,021.

**Unterchlorigsäure-dipropylamid, N-Chlor-dipropylamin, Dipropylchloramin**  $C_6H_{13}NCl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NCl$ . B. Aus Dipropylammoniumchlorid und Natriumhypochloritlösung (BERG, C. r. 116, 327; A. ch. [7] 3, 315, 322). — Flüssig.  $Kp_{771}$ : 143°.  $D_4^{20}$ : 0,923. — Gibt mit Kaliumcyanid in Alkohol Dipropylcyanamid.

**N,N-Dichlor-propylamin, Propyldichloramin**  $C_3H_7NCl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCl_2$ . B. Durch Zugeben einer kons. Lösung von Propylammoniumchlorid zu überschüssiger kochender Chlorkalklösung (BERG, A. ch. [7] 3, 316, 321). — Gelbes Öl. Erstarrt nicht bei –50°;  $Kp_{760}$ :

117°;  $D_4^{20}$ : 1,177 (BE., *C. r.* 116, 327; *A. ch.* [7] 3, 321).  $D_4^{25}$ : 1,1454 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214).  $n_D^{20}$ : 1,44940;  $n_D^{25}$ : 1,45248;  $n_D^{27}$ : 1,46595 (BR.).

**Schwefligsäure-mono-propylamid, Propylamin-N-sulfinsäure, N-Propyl-thionamidsäure**  $C_3H_7O_2NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$ . *B.* Aus Propylamin und  $SO_2$  in Äther (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 193). — Pulver. Hygroskopisch. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

**Schwefligsäure-propylimid, Thionylpropylamin**  $C_3H_7ONS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : SO$ . *B.* Aus Propylamin und  $SOCl_2$  in Äther (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 190). — Öl. Kp: 104°. Leichter als Wasser. — Gibt beim Schütteln mit Wasser Propylthionamidsäure.

**Schwefelsäure-mono-dipropylamid, Dipropylamin-N-sulfonsäure, N,N-Dipropyl-sulfamidsäure**  $C_6H_{15}O_2NS = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot SO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Dipropylamin und Kochen des erhaltenen Chlorids mit Wasser (MAMLOCK, WOLFENSTEIN, *B.* 34, 2503). Aus N,N-Dipropyl-hydroxylamin ( $C_6H_{15}N \cdot OH$ ) und 33% iger  $NaHSO_3$ -Lösung (M., W., *B.* 33, 160). — Krystallmasse (aus Benzol + Ligroin). F: 135°.

„Anhydrotripropylsulfamidsäure“  $C_6H_{11}O_2NS = (C_3H_7)_3N \begin{smallmatrix} SO_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  (?) s. bei Tripropylamin (S. 140).

**Salpetrigsäure-methylpropylamid, N-Nitroso-methylpropylamin, Methylpropylnitrosamin**  $C_4H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsaurem Methylpropylamin in Wasser und etwas Schwefelsäure, durch überschüss. Natriumnitritlösung (STÖRMER, LEPEL, *B.* 29, 2115). — Gelbe, campherähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 175–176°.

**N-Nitroso-äthylpropylamin, Äthylpropylnitrosamin**  $C_5H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf eine abgekühlte schwefelsaure Lösung von Äthylpropylamin (COMANDUCCI, ARENA, *C.* 1907 II, 1397). — Grünlichgelbes Öl. Kp: 195°.

**N-Nitroso-dipropylamin, Dipropylnitrosamin**  $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$ . *B.* Aus Dipropylamin und salpetriger Säure (VINCENT, *C. r.* 103, 209). Aus Dipropylamin und  $NOCl$  unter Kühlung (W. SSOLONINA, *Ж.* 30, 449; *C.* 1898 II, 888). Eine Verbindung  $C_6H_{14}ON_2$ , die vielleicht als N-Nitroso-dipropylamin aufzufassen ist, entsteht neben anderen Produkten beim Kochen einer wäßr. Lösung von salpetrigsaurem Propylamin (LINNEMANN, SIERSCH, *A.* 144, 144; vgl. L., *A.* 161, 48). Reinigung von N-Nitroso-dipropylamin durch Behandlung mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung: VORLÄNDER, WALLIS, *A.* 345, 288. — Hellgelbes Öl. Kp: 205,9° (korr.) (V.). Kp<sub>22</sub>: 104–105°; Kp<sub>18</sub>: 95,3° (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 518).  $D_4^{20}$ : 0,931 (V.);  $D_4^{25}$ : 0,9182 (O. SCH., *B.* 36, 2477);  $D_4^{27}$ : 0,9163 (O. SCH., *Ph. Ch.* 58, 525). Fast unlöslich in Wasser (V.).  $n_D^{20}$ : 1,44161;  $n_D^{25}$ : 1,44458;  $n_D^{27}$ : 1,45965 (O. SCH., *Ph. Ch.* 58, 525).

**N-Nitroso-propylacetamid, N-Nitroso-N-acetyl-propylamin**  $C_6H_{13}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von  $NaNO_2$  auf Acetpropylamid in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure (CHANCEL, *Bl.* [3] 13, 125). — Flüssig.  $D_4^{25}$ : 1,035. Zerfällt von 100° an in Essigsäure, Propylen und Propylacetat.

**Salpetersäure-propylamid, N-Nitro-propylamin**  $C_3H_7O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ , s. Propylnitramin, Syst. No. 395.

**N-Nitro-methylpropylamin, Methylpropylnitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . Über eine Verbindung, die vielleicht diese Formel hat, vgl. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

**N-Nitro-äthylpropylamin, Äthylpropylnitramin**  $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Propyljodid auf die Kaliumverbindung des Äthyl-nitramins (neben einem in geringeren Mengen entstehenden Isomeren vom Kp<sub>20</sub>: 65°) (UMBROGROVE, FRANCHIMONT, *R.* 17, 274). — Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp<sub>21</sub>: 108°;  $D_4^{25}$ : 1,028 (U., F.). — Liefert durch Erhitzen mit Kalilauge Propylamin, Acetaldehyd und  $KNO_3$  (U., F.). Bleibt mit 40% iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. unverändert (F., U., *R.* 17, 290).

**N-Nitro-dipropylamin, Dipropylnitramin**  $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO_2$ . Über eine Verbindung, die vielleicht diese Formel hat, vgl. bei Propylnitramin, Syst. No. 395.

**N,N'-Dinitro-N,N'-dipropyl-oxamid**  $C_6H_{12}O_4N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Nitrieren von N,N'-Dipropyl-oxamid (UMBROGROVE, FRANCHIMONT, *R.* 17, 272). — Tafeln (aus Alkohol). F: 44°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther.

**N-Nitro-N-propyl-carbamidsäure-methylester**  $C_6H_{13}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *Darst.* Man tröpfelt 1 Tl. Propylcarbamidsäuremethylester in 3–4 Tle. eiskalte,

höchst konz. Salpetersäure, gießt das Gemisch auf angefeuchtete Sodakristalle und schüttelt mit Äther aus (THOMAS, R. 9, 71). — Bleibt bei  $-20^{\circ}$  flüssig. Explodiert bei  $200^{\circ}$ .  $D^{15}$ : 1,187.

**Phosphorigsäure-dichlorid-propylamid**, „Propylamin-N-chlorphosphin“  $C_3H_7NCl_2P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Propylamin und 1 Mol.-Gew.  $PCl_3$  in Petrolätherlösung (MICHAELIS, A. 326, 149). — Flüssig.  $Kp_{10}$ :  $97^{\circ}$ .  $D^{15}$ : 1,226.

**Phosphorigsäure-dichlorid-dipropylamid**, „Dipropylamin-N-chlorphosphin“  $C_6H_{14}NCl_2P = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PCl_2$ . B. Aus 10 g Dipropylamin und  $PCl_3$  (MICHAELIS, A. 326, 155). Aus salzsaurem Dipropylamin und überschüssigem  $PCl_3$  (Ausbeute 92% der Theorie) (M.). — Kp:  $220-223^{\circ}$ .  $Kp_{11}$ :  $95^{\circ}$ .

**Phosphorigsäure-äthylester-bis-dipropylamid**, „sekundäres Dipropylamin-N-äthoxyphosphin“  $C_{14}H_{28}ON_2P = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_2P \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew.  $PCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  in Äther unter Kühlung (M., A. 326, 161, 164). — Farblose Flüssigkeit von starkem Phosphingeruch.  $Kp_{20}$ :  $143-147^{\circ}$  (M., A. 326, 164).

**Phosphorigsäure-tris-dipropylamid**, „Dipropylamin-N-phosphin“  $C_{12}H_{24}N_3P = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_3P$ . B. Aus 6 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew.  $PCl_3$  (MICHAELIS, A. 326, 169). Aus Phosphorigsäure-dichlorid-dipropylamid mit 4 Mol.-Gew. Dipropylamin (M., A. 326, 169). — Flüssig. Kp:  $310-315^{\circ}$ ;  $Kp_{13}$ :  $160-165^{\circ}$ .

**Jodmethylat des Phosphorigsäure-tris-dipropylamids**  $C_{12}H_{24}N_3IP = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_3P(CH_3)I$  (?). B. Aus Phosphorigsäure-tris-dipropylamid mit  $CH_3I$  in Äther (M., A. 326, 170). — Nadeln. F:  $83-84^{\circ}$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Phosphorsäure-dichlorid-propylamid**, „Propylamin-N-oxychlorphosphin“  $C_3H_7ONCl_2P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot POCl_2$ . B. Aus Propylammoniumchlorid bei mehrstündigem Erhitzen mit 2 Mol.-Gew.  $POCl_3$  am Rückflußkühler (M., A. 326, 172). — Flüssig.  $Kp_{16}$ :  $146^{\circ}$ .

**Phosphorsäure-chlorid-bis-propylamid**, „sekundäres Propylamin-N-oxychlorphosphin“  $C_6H_{14}ON_2ClP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2POCl$ . B. Aus  $3\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Propylamin und 1 Mol.-Gew.  $POCl_3$  in wasserfreiem Äther (M., A. 326, 175). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F:  $88^{\circ}$ .

**Phosphorsäure-tris-propylamid**, „Propylamin-N-phosphinoxid“  $C_9H_{18}ON_3P = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_3PO$ . B. Bei Einw. von 6 Mol.-Gew. Propylamin auf 1 Mol.-Gew.  $POCl_3$  in Ätherlösung unter Abkühlung (M., A. 326, 177). — Dicke, fast farblose Flüssigkeit.

**Thiophosphorsäure-O-O-diäthylester-propylamid**  $C_7H_{16}O_2NSP = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PS(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-propylamid mit alkoh. Natriumäthylatlösung (M., A. 326, 203). — Schwachgelbe ölige Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ :  $98^{\circ}$ .  $D^{15}$ : 1,005.

**Thiophosphorsäure-dichlorid-propylamid**, „Propylamin-N-sulfochlorphosphin“  $C_3H_7NCl_2SP = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PSCl_2$ . B. Aus 9,5 g salzsaurem Propylamin und 34 g  $PSCl_3$  (M., A. 326, 203). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{17}$ :  $121^{\circ}$ .

**Thiophosphorsäure-tris-propylamid**, „tertiäres Propylamin-N-phosphinsulfid“  $C_9H_{18}N_3SP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_3PS$ . B. Aus 11,5 g Propylamin und 5 g  $PSCl_3$  in Äther (M., A. 326, 207). — Nadeln (aus Petroläther). F:  $73^{\circ}$ .

**Trimolekulares Metaphosphorsäure-dipropylamid**, trimolekulares „Phosphino-dipropylamin“  $C_{19}H_{41}O_3N_3P_3 = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PO_2]_3$ . B. Aus Phosphorsäure-äthylesterchlorid-dipropylamid durch Destillation im Vakuum (M., A. 326, 192). — Dicke zähe Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ :  $240^{\circ}$ .

**Phosphorsäure-diäthylester-dipropylamid**  $C_{10}H_{20}O_3NP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid mit alkoh. Natriumäthylatlösung (M., A. 326, 180, 185). — Stark riechende, an Birnenöl erinnernde Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ :  $105^{\circ}$  bis  $110^{\circ}$ .  $D^{15}$ : 0,975.

**Phosphorsäure-äthylester-chlorid-dipropylamid**, „Dipropylamin-N-äthoxy-oxychlorphosphin“  $C_9H_{19}O_2NClP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PO(Cl) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phosphorsäure-äthylester-dichlorid  $C_2H_5 \cdot O \cdot POCl_2$  mit 2 Mol.-Gew. Dipropylamin in trockenem Äther (M., A. 326, 189). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Gibt, im luftverdünnten Raume erhitzt, unter Abspaltung von  $C_2H_5Cl$  das trimolekulare Metaphosphorsäuredipropylamid.

**Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid**, „Dipropylamin-N-oxychlorphosphin“  $C_6H_{14}ONCl_2P = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot POCl_2$ . B. Aus 40 g Dipropylamin in 100 g Äther und 35 g  $POCl_3$  in 200 g Äther (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 712; M., A. 326, 184). Aus Orthophosphorsäure-tetrachlorid-dipropylamid  $(C_3H_7)_2N \cdot PCl_4$  durch Zers. an der Luft bzw. mit Wasser (M., A. 326, 158). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp:  $243-244^{\circ}$  (M.);  $Kp_{20}$ :  $170^{\circ}$  (M., L.);  $Kp_{20}$ :  $123^{\circ}$  (M.).  $D^{15}$ : 1,1799;  $n_D$ : 1,4653 (M., L.).

**Orthophosphorsäure-tetrachlorid-dipropylamid**  $C_6H_{14}NCl_4P = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PCl_4$ . B. Aus Phosphorigsäure-dichlorid-dipropylamid in  $CHCl_3$  durch Sättigen mit Chlor

(M., A. 326, 158). — Weiße, an der Luft rauchende und zerfließliche Masse. Geht leicht in Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid (S. 147) über. — Verbindung mit Phosphor-pentachlorid  $C_3H_7NCl_2P + PCl_5$ . B. Bei Einw. von salzsaurem Dipropylamin in  $CHCl_3$  auf  $PCl_5$  (M., A. 326, 159). Weiße nadelförmige Krystalle. Raucht an der Luft. Zersetzt sich bei etwa 220–221°. Liefert mit trockenem  $SO_2$  Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid,  $POCl_3$  und  $SOCl_2$ . Zerfließt an der Luft bzw. zersetzt sich mit Wasser zu Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid.

Phosphorsäure-äthylester-bis-dipropylamid  $C_{14}H_{33}O_2N_2P = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_2PO \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Phosphorigsäure-äthylester-bis-dipropylamid durch 30%ige Wasserstoffsüperoxydlösung (M., A. 326, 165). — Farbloses Öl.  $Kp_{20}$ : 164–166°.

Phosphorsäure-tris-dipropylamid, „tertiäres Dipropylamin-N-phosphinoyd“  $C_{14}H_{33}ON_3P = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_3PO$ . B. Aus Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid durch Erhitzen mit überschüssigem Dipropylamin im Rohr (M., A. 326, 199, 200). — Öl.

Thiophosphorsäure-dichlorid-dipropylamid, „Dipropylamin-N-sulfochlorphosphin“  $C_5H_{14}NCl_2SP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PSCl_2$ . B. Aus 30 g Dipropylamin und 25 g  $PSCl_2$  bei 2-stdg. Erhitzen auf 120° (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 713; M., A. 326, 212). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp$ : 240–245° (Zers.).  $Kp_{15}$ : 132–134°.  $D^{15}$ : 1,077.

Thiophosphorsäure-O-äthylester-bis-dipropylamid  $C_{14}H_{33}ON_2SP = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_2PS \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 10 g Phosphorigsäure-äthylester-bis-dipropylamid beim Erhitzen mit 3,3 g Schwefel auf 115° (MICHAELIS, A. 326, 165). — Gelblichbraunes Öl von unangenehmem Geruch.  $Kp_{25}$ : 178–180°.

Borsäure-dichlorid-dipropylamid, „Dipropylamin-N-chlorborin“  $C_5H_{14}NCl_2B = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot BCl_2$ . B. Durch Einw. von  $BCl_3$  auf Dipropylamin (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 715). — Flüssig.  $Kp_{25}$ : 99°.

2-Chlor-1-amino-propan,  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-propan,  $\beta$ -Chlor-propylamin  $C_3H_7NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Abdampfen von Methyl-dimethylenimin  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ | \\ CH \end{matrix} > NH$  (Syst. No. 3036) mit Salzsäure (GABRIEL, v. HIRSCH, B. 29, 2750). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

3-Chlor-1-amino-propan,  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -amino-propan,  $\gamma$ -Chlor-propylamin  $C_4H_9NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus [ $\gamma$ -Phenoxy-propyl]-phthalimid und rauchender Salzsäure bei 180° (LOHMANN, B. 24, 2636). Durch 2-stdg. Erhitzen von p-Toluolsulfonyl-trimethylenimin  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2$  (Syst. No. 3036) mit 25%iger Salzsäure auf 150° (HOWARD, MARCKWALD, B. 32, 2031). —  $2C_4H_9NCl + 2HCl + PtCl_4$ . Zersetzt sich bei 220° (L.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Dimethyl- $[\gamma$ -chlor-propyl]-amin  $C_5H_{12}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Neben Phenol durch 5-stdg. Erhitzen von [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-phenyl-äther  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  mit rauchender Salzsäure auf 170–180° (KNORR, ROTR, B. 39, 1424). — Stark ammoniakalisch riechendes Öl.  $Kp_{765}$ : 134–135° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, mäßig in Wasser (ca. 1 : 12). — Polymerisiert sich bei gewöhnlicher Temp. nur sehr langsam, beim Erhitzen mit Wasser auf 150° ziemlich rasch zum Bis-chlormethylat des Dimethyl-bis-trimethylen-diimins  $Cl(CH_2)_2N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > N(CH_2)_2Cl$  (Syst. No. 3460). — Liefert mit Natriumäthylat bei 150° den Äthyl- $[\gamma$ -dimethylamino-propyl]-äther  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . —  $C_5H_{12}NCl + HCl + AuCl_3$ . Blättchen (aus Wasser). F: 150°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Trimethyl- $[\gamma$ -chlor-propyl]-ammoniumchlorid  $C_6H_{15}NCl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$ . B. Beim Erhitzen von Trimethylallylammoniumchlorid mit Salzsäure auf 160° bis 170° (PARTHEIL, A. 268, 188). —  $C_6H_{15}NCl_2 + AuCl_3$ . Goldglänzende Blättchen. F: 185°. —  $2C_6H_{15}NCl_2 + PtCl_4$ . Dunkelbraunrote federartige Krystalle. F: 238°.

2-Brom-1-amino-propan,  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -amino-propan,  $\beta$ -Brom-propylamin  $C_3H_7NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrobromid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von Allylammoniumbromid mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2675). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Oxy-propylamin mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (STRAUSS, B. 33, 2826). Beim Verdunsten von Methyl-dimethylenimin  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ | \\ CH \end{matrix} > NH$

(Syst. No. 3036) mit Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, v. HIRSCH, B. 29, 2750). — *Darst.* Durch 5–6-stdg. Kochen von 150 g Allylsenöl mit 300 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), Filtrieren und 4-stdg. Erhitzen des bei 0° mit HBr gesättigten Filtrates auf 100° (UEDINOK, B. 30, 1125; 32, 967). — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge Methyl-dimethylenimin und die Verbindung  $C_6H_{14}N_2$  (s. u.) (G., v. H.). Liefert beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und

n-Natronlauge 2-Mercapto-5-methyl-thiazolin  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot S \\ | \\ CH_3 \cdot N \end{matrix} > C \cdot SH$  (Syst. No. 4271) (PH. HIRSCH, B. 23, 967). —  $C_2H_5NBr + HBr$ . F: 156° (ELFELDT, B. 24, 3220). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindung  $C_6H_{14}N_2$ . B. Entsteht neben Methyl-dimethylenimin aus  $\beta$ -Brom-propyl-ammoniumbromid und KOH (G., v. H., B. 29, 2751). — Kp: 143–145°. Gibt die Isonitril-Reaktion.

3-Brom-1-amino-propan,  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -amino-propan,  $\gamma$ -Brom-propylamin  $C_3H_5NBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrobromid entsteht bei 3–4-stdg. Erhitzen von 70 g [ $\gamma$ -Brom-propyl]-phthalimid mit 70 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 180–220° (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2673). — Das Hydrobromid gibt beim Erhitzen mit Kalilauge Trimethylenimin  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > NH$  (Syst. No. 3036) und die Verbindung  $C_6H_{14}N_2$  (s. u.) (G., W.). Das aus dem Hydrobromid durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Amin gibt mit  $CS_2$  das  $\mu$ -Mercapto-penthiiazolin  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot N \\ | \\ CH_2 \cdot S \end{matrix} > C \cdot SH$  (GABRIEL, SAUER, B. 23, 91). —  $C_2H_5NBr + HBr$  (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 162° (G., W.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindung  $C_6H_{14}N_2$ . B. Entsteht neben Trimethylenimin beim Erhitzen von  $\gamma$ -Brom-propylammoniumbromid mit Kalilauge (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2678). — Öl. Kp: 160–167°. Mischbar mit Wasser. Gibt die Senfö- und die Isonitril-Reaktion. —  $C_2H_5N_3 + 2HCl + 2AuCl_3$  (bei 80°). Goldgelbe mikroskopische Blättchen. — Pikrat  $C_6H_4N_3 + 2C_2H_5O_2N_3$ . Krystalle. Schmilzt gegen 210° (G., W.). —  $C_6H_{14}N + 2HCl + PtCl_4$  (bei 80°). Orangefarbene Tafeln. Schmilzt unter Zers. gegen 215°.

Trimethyl- $[\gamma$ -brom-propyl]-ammoniumhydroxyd  $C_6H_{14}ONBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht aus Trimethylallylammoniumbromid und konz. Bromwasserstoffsäure bei 160° (PARTELL, A. 268, 185). Beim längeren Erwärmen von Trimethylenbromid mit 33%iger wäbr. Trimethylaminlösung und Alkohol auf 55°, neben Trimethylen-bis-trimethylammoniumbromid  $Br(CH_2)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$  (LUCIUS, Ar. 245, 249). — Das Bromid liefert mit alkoh. Kalilauge bei 100° Trimethylallylammoniumverbindung (L.). — Salze.  $C_6H_{14}BrN \cdot Br$ . Weiße Krystalldrusen. F: 208°. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol (L.). —  $C_6H_{14}BrN \cdot Cl + AuCl_3$ . Braunrote Blättchen. F: 177° (P.). —  $2C_6H_{14}BrN \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln oder Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 258–259°. Schwer löslich in kaltem Wasser (L.).

Triäthyl- $[\gamma$ -brom-propyl]-ammoniumhydroxyd  $C_6H_{14}ONBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht aus Triäthylamin und Trimethylenbromid neben Trimethylen-bis-triäthylammoniumbromid (LUCIUS, Ar. 245, 254). — Das Bromid liefert mit alkoh. Kalilauge Triäthylallylammoniumverbindung. — Salze.  $C_6H_{14}BrN \cdot Br$ . Weiße Krystalle. F: 227–228°. Leicht löslich in Alkohol. —  $2C_6H_{14}BrN \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangefarbene Blättchen. F: 247–249° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2,3-Dibrom-1-amino-propan,  $\beta,\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ -amino-propan,  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propylamin  $C_3H_5NBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus Allylamin bei Behandlung der salzsäuren Lösung mit Brom (HENRY, B. 8, 399), analog das Hydrobromid aus Allylamin in bromwasserstoffsaurer Lösung mit Brom (PAAL, HERMANN, B. 22, 3077). — Öl. Sehr wenig löslich in Wasser (HEN.). Gibt mit alkoholischer Kalilauge  $\beta$ -Bromallylamin (P., B. 21, 3190; P., HER.), mit überschüssiger absol. alkoh. Natriumäthylat-lösung Propargylamin (P., HER.). — Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung in der Kälte  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propyl-harnstoff (P., HEUFEL, B. 24, 3038), in der Siede-

hitze das Hydrobromid des 2-Imino-5-brommethyl-isoxazolidins  $\begin{matrix} CH_2Br \cdot CH \cdot O \\ | \\ CH_3 \cdot NH \end{matrix} > C: NH$  (Syst.

No. 4271) (RUNDQVIST, Ar. 236, 469). —  $C_2H_7NBr_2 + HCl$ . Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol) (HEN.). —  $C_2H_7NBr_2 + HBr$ . Krystalle (aus Wasser). F: 164°. Schwer löslich in heißem Alkohol und kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser (P., HER.). — Chlorosurat. Rote Nadelbüschel. F: 124°. In Wasser ziemlich leicht löslich (P., HER.). —  $2C_2H_7NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Rote Tafeln (HEN.). —  $2C_2H_7NBr_2 + 2HBr + PtCl_4$ . Orangefarbene Blättchen. Schwärzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen (P., HER.).

Methyl- $[\beta,\gamma$ -dibrom-propyl]-amin  $C_4H_9NBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Das Hydrobromid entsteht durch Behandlung von Methylallylammoniumbromid mit 1 Mol.

Gew. Brom (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* 30, 619). —  $C_6H_5NBr_2 + HBr$ . F: 179°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Äther. —  $C_6H_5NBr_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol. —  $2C_6H_5NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

Dimethyl- $[\beta, \gamma$ -dibrom-propyl]-amin  $C_6H_{11}NBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Anlagerung von 1 Mol.-Gew. Brom an bromwasserstoffsaures Dimethylallylamin (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* 30, 620). —  $C_6H_{11}NBr_2 + HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. —  $C_6H_{11}NBr_2 + HBr$ . Nadeln. F: 188° bis 189° (Zers.). Schwer löslich in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt mit überschüssigem Brom ein in rötlichgelben Nadeln krystallisierendes, sehr zersetzliches Perbromid. —  $C_6H_{11}NBr_2 + HCl + AuCl_3$ . Rötlichgelbe Krystalle. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol ziemlich löslich. —  $2C_6H_{11}NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. In kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

Trimethyl- $[\beta, \gamma$ -dibrom-propyl]-ammoniumhydroxyd  $C_6H_{13}ONBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht, wenn man Trimethylallylamin-chlorid oder -bromid in absol. Alkohol mit Brom behandelt und das auskrystallisierte Perbromid  $C_6H_{13}ONBr_2$  mit Alkohol erwärmt (WEISS, *A.* 268, 146; PARTHEIL, *A.* 268, 154). — Das Bromid gibt mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge Trimethyl- $[\beta$ -brom-allyl]-ammoniumbromid, mit einem zweiten Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge das Bromid  $C_6H_{13}N \cdot Br$  der Base  $C_6H_{13}ON$  (s. u.), mit einem dritten Mol.-Gew. KOH diese Base selbst (PAR., *B.* 22, 3318; *A.* 268, 157, 168). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. feuchtem Silberoxyd auf 1 Mol.-Gew. Trimethyl- $[\beta, \gamma$ -dibrom-propyl]-ammoniumbromid entsteht Trimethyl- $[\beta$ -brom-allyl]-ammoniumbromid; mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd entsteht Trimethyl- $[\beta$ -brom-allyl]-ammoniumhydroxyd (PARTHEIL, *B.* 22, 3320; *A.* 268, 168). — Salze.  $C_6H_{13}Br_2N \cdot Br$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther (PAR.). —  $C_6H_{13}Br_2N \cdot Br + Br_2$ . Rotgelbe Krystalle (W.; PAR.). —  $C_6H_{13}Br_2N \cdot Cl + HCl + AuCl_3$ . Citronengelbe Nadeln. F: 148°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (PAR.).

Base  $C_6H_{13}ON = \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} > CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$  oder  $CH : C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. PAAL, *B.* 24, 3036; PARTHEIL, v. BROICH, *B.* 30, 618. — *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. Trimethyl- $[\beta$ -brom-allyl]-ammoniumbromid (S. 219—220) mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge oder von 1 Mol.-Gew. Trimethyl- $[\beta, \gamma$ -dibrom-propyl]-ammoniumbromid mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (PARTHEIL, *A.* 268, 160; PAR., v. BROICH, *B.* 30, 618). Aus dem Bromid läßt sich durch alkoh. Kalilauge die freie Ammoniumbase abscheiden (PAR.). — Die Ammoniumbase destilliert unzersetzt im Vakuum; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck findet partielle Spaltung im Trimethylamin und andere Produkte statt (PAR., v. B., *B.* 30, 618). Das Bromid gibt mit Brom in Alkohol ein Perbromid, das beim Kochen mit Alkohol in das Bromid einer Base  $C_6H_{13}ONBr_2$  (s. u.) übergeht (PAR., *A.* 268, 162). — Salze.  $C_6H_{13}N \cdot Br$ . Krystallmehl. F: 178—179°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (PAR.). —  $C_6H_{13}N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). In Wasser kaum löslich (PAR.). —  $2C_6H_{13}N \cdot Cl + PtCl_4$ . Braunrote Nadeln oder Säulen. In Alkohol unlöslich (PAR., v. B.).

Base  $C_6H_{13}ONBr_2 = \begin{matrix} CHBr \\ CHBr \end{matrix} > CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$  oder  $CHBr : CBr \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.*

Das Bromid entsteht, wenn man das Bromid der Base  $C_6H_{13}ON$  (s. o.) mit überschüssigem Brom in Alkohol in ein Perbromid überführt und dieses längere Zeit mit Alkohol kocht (PARTHEIL, *A.* 268, 163). — Salze.  $C_6H_{13}Br_2N \cdot Br$ . Krystalle. Etwas hygroscopisch. F: 187°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_6H_{13}Br_2N \cdot O \cdot NO_2$ . Schüppchen. F: 133°. —  $C_6H_{13}Br_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Citronengelbe Tafeln. F: 193°. Unlöslich in Alkohol. —  $2C_6H_{13}Br_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Braunrote Tafeln. F: 232°.

Triäthyl- $[\beta, \gamma$ -dibrom-propyl]-ammoniumhydroxyd  $C_8H_{19}ONBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht, wenn man Triäthylallylaminbromid in verd. wäBr. Lösung mit überschüssigem Bromwasser behandelt, das ausgefallene rote, krystallinische Perbromid an der Luft liegen läßt und das so entstehende gelbe Triäthyl- $[\beta, \gamma$ -dibrom-propyl]-ammoniumtribromid  $C_8H_{19}Br_3N \cdot Br + 2Br$  mit Aceton behandelt (TAYL., *B.* 31, 1154). Das Bromid entsteht auch aus dem genannten Tribromid durch Behandlung mit Alkohol (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* 30, 620). — Das Bromid wird von 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge in Triäthyl- $[\beta$ -brom-allyl]-ammoniumbromid übergeführt (PAR., v. B.). Mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge entsteht das Bromid einer Base  $C_8H_{19}ON$  (S. 151) (PAR., v. B.; vgl. PAAL, *B.* 24, 3036). — Salze.  $C_8H_{19}Br_2N \cdot Br$ . Farblose hygroscopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (PAR., v. B.). —  $C_8H_{19}Br_2N \cdot Br + 2Br$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Aceton unter Abspaltung von

Brom (T.). —  $C_6H_5Br_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln. In Wasser fast unlöslich (PAR., v. B.). —  $2C_6H_5Br_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Rotbraune, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche Blättchen. F: 228–230° (Zers.) (PAR., v. B.).

Base  $C_6H_5ON = \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} > CH \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot OH$  oder  $CH : C \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. PAAL, B. 24, 3036. — B. Das Bromid entsteht aus Triäthyl- $[\beta,\gamma]$ -dibrom-propyl]-ammoniumbromid bei Einw. von 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (PARTHÉIL, v. BROICH, B. 30, 621). — Salze.  $C_6H_5N \cdot Br$ . Hygroskopisches Krystallmehl (aus Alkohol + Äther) (PAR., v. B.). —  $2C_6H_5N \cdot Cl + PtCl_4$ . Krystalle (PAR., v. B.).

Essigsäure- $[\beta,\gamma]$ -dibrom-propylamid, N- $[\beta,\gamma]$ -Dibrom-propyl]-acetamid  $C_6H_5ONBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. In eine Lösung von 50 g Allylacetamid in 150 g Tetrachlorkohlenstoff läßt man eine Lösung von 81 g Brom in 100 g  $CCl_4$  einfließen (CHIARI, M. 19, 574). — Krystalle mit 1 Mol.  $H_2O$  (aus Essigester). F: 134°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Äther, sehr leicht in Wasser und Alkohol. — Durch Kochen mit Wasser entsteht Amino-propylenglykol  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht unter  $NH_3$ -Entwicklung ein basisches Öl  $C_6H_{11}ON_2$  oder  $C_6H_{11}O_2N$  (Kp<sub>16</sub>: 112° bis 113°) (CH., M. 19, 582).

Thiopropionsäure- $[\beta,\gamma]$ -dibrom-propylamid, N- $[\beta,\gamma]$ -Dibrom-propyl]-thiopropionamid  $C_6H_5NBr_2S = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Brom auf Thiopropionsäureallylamid in Eisessiglösung (SACHS, LOEY, B. 37, 877). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 179°.

Oxalsäure-bis- $[\beta,\gamma]$ -dibrom-propylamid, N,N'-Bis- $[\beta,\gamma]$ -dibrom-propyl]-oxamid  $C_6H_5O_2N_2Br_4 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ . B. Aus N,N'-Diallyl-oxamid und Brom (WALLACH, STRICKER, B. 18, 513). — Krystalle (aus heißem Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 220°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Chloroform und den meisten Lösungsmitteln.

N- $[\beta,\gamma]$ -Dibrom-propyl]-harnstoff  $C_6H_5ON_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in eine abgekühlte, wäbr. Lösung von Allylharnstoff; die ausgeschiedene Verbindung wird abgesogen und aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisiert (ANDREASCH, M. 5, 38). Aus  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propylammoniumchlorid und Kaliumcyanat (PAAL, HEUPPEL, B. 24, 3038). — Blättchen oder flache Nadeln. F: 109° (A.), 111,5° (P., B. 24, 4253). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser und Alkohol (PA., H., B. 24, 3038). Gibt mit Silbernitrat in wäbr. Lösung keine Fällung (A.). Wird beim Kochen mit Wasser in das Hydrobromid

des 2-Imino-5-brommethyl-oxazolidins  $\begin{matrix} CH_2Br \cdot CH \cdot O \\ | \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} > C : NH$  (Syst. No. 4271) verwandelt (RUNDQVIST, Ar. 236, 456).

N,N,N'-Trimethyl-N'- $[\beta,\gamma]$ -dibrom-propyl]-thioharnstoff, Trimethyl-thiosinamin-dibromid  $C_7H_{14}N_2Br_2S = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Trimethyl-allyl-thioharnstoff und Brom in Alkohol (GADAMER, Ar. 233, 676). — Schmilzt noch nicht bei 230°. Sehr wenig löslich in Alkohol. —  $2C_7H_{14}N_2Br_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelb, amorph.

$[\beta,\gamma]$ -Dibrom-propyl]-isothiocyanat,  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propylsenföl  $C_6H_5NBr_2S = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N : CS$ . B. Aus Allylsenföl (gelöst in  $CHCl_3$ ) und 2 At.-Gew. Brom (gelöst in  $CHCl_3$ ) im Kältegemisch (DIXON, Soc. 61, 546). — Öl. D<sub>4</sub><sup>17</sup>: 1,9712 (D., Soc. 61, 548). Liefert

mit alkoh. Ammoniak 2-Imino-5-brommethyl-thiazolidin  $\begin{matrix} CH_2Br \cdot CH \cdot S \\ | \\ CH_2 - NH \end{matrix} > C : NH$  (Syst. No. 4271) (D., Soc. 60, 22). Analog entsteht beim Kochen mit Anilin in alkoh. Lösung 2-Phenylimino-5-brommethyl-thiazolidin (Syst. No. 4271) (D., Soc. 61, 548). Beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° entsteht 2-Äthoxy-5-brommethyl-thiazolin  $\begin{matrix} CH_2Br \cdot CH \cdot S \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} > C : O \cdot C_2H_5$

(Syst. No. 4218) (D., Soc. 60, 32).

N-Nitro-methyl- $[\beta,\gamma]$ -dibrom-propyl]-amin, Methyl- $[\beta,\gamma]$ -dibrom-propyl]-nitramin  $C_6H_5O_2N_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . Eine Verbindung, welche vielleicht diese Konstitution besitzt s. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

$\beta$ -Chlor- $\beta,\gamma$ -dibrom-propyl]-isothiocyanat,  $\beta$ -Chlor- $\beta,\gamma$ -dibrom-propylsenföl  $C_6H_5NClBr_2S = CH_2Br \cdot CClBr \cdot CH_2 \cdot N : CS$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-allylsenföl und Brom in alkoh. Lösung bei -10° (DIXON, Soc. 76, 560). — Gelbliche Flüssigkeit. Mit Dampf flüchtig.

2,2,3-Tribrom-1-amino-propan (P),  $\beta,\beta,\gamma$ -Tribrom- $\alpha$ -amino-propan (P),  $\beta,\beta,\gamma$ -Tribrom-propylamin (P)  $C_6H_5NBr_3 = CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (?). B. Das Hydrochlorid entsteht



beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine gut gekühlte, konz. wäßr. Lösung von salzsaurem  $\beta$ -Bromallylamin (S. 219) (PAAL, B. 21, 3193; P., HERMANN, B. 22, 3079). — Schweres, stechend riechendes Öl. Unbeständig (P.). Das Hydrobromid liefert mit alkoh. Kali eine Base  $C_3H_5NBr_2$  oder  $C_6H_9N_2Br_4$  (s. u.) (P., H.). —  $C_3H_5NBr_2 + HCl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol) (P.). —  $C_3H_5NBr_2 + HBr$ . Nadeln (aus Äther-Alkohol). Krystallisiert aus Wasser mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  in Blättern. Schmilzt unter partieller Zers. bei  $210^\circ$  (P., H.). —  $C_3H_5NBr_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen (aus Wasser). F:  $170^\circ$ . Mäßig löslich in Wasser (P.). —  $2C_3H_5NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orange gelbe Blätter (aus Wasser). F:  $245^\circ$  (Zers.) (P.).

Verbindung  $C_3H_5NBr_2$  oder  $C_6H_9N_2Br_4$ . B. Aus  $\beta,\beta,\gamma$ -Tribrom-propylammoniumbromid und alkoholischem Kali (PAAL, HERMANN, B. 22, 3079). — Öl. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert ein Nitrosoderivat. Verbindet sich nicht mit Brom. —  $C_3H_5NBr_2 + HBr$ . Krystalle. F:  $214^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $2C_3H_5NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Goldglänzende Schuppen. Schwärzt sich bei  $230^\circ$ , ohne zu schmelzen.

Trimethyl- $[\beta,\beta,\gamma$ -tribrom-propyl]-ammoniumbromid (P)  $C_6H_{13}NBr_4 = CH_3Br \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$  (?). B. Beim Kochen des durch Einw. von Brom auf Trimethyl- $[\beta$ -bromallyl]-ammoniumbromid (S. 219—220) gebildeten Perbromids mit absol. Alkohol (PARTHEIL, A. 268, 159). — Schuppen. F:  $156^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

2-Jod-1-amino-propan,  $\beta$ -Jod- $\alpha$ -amino-propan,  $\beta$ -Jod-propylamin  $C_3H_7NI = CH_3 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Abdampfen von Methyl dimethylenimin  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > NH$  (Syst. No. 3036) mit Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, v. HIRSCH, B. 29, 2750). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

3-Jod-1-amino-propan,  $\gamma$ -Jod- $\alpha$ -amino-propan,  $\gamma$ -Jod-propylamin  $C_3H_7NI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch 3-stdg. Kochen von  $[\gamma$ -Jod-propyl]-phthalimid mit der 4-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (Kp:  $127^\circ$ ) (FRÄNKEL, B. 30, 2506). — Hellgelbes schweres Öl. Zersetzt sich leicht. —  $C_3H_7NI + HI$ . Tafeln (aus Alkohol). F:  $166^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. —  $2C_3H_7NI + 2HCl + PtCl_4$ . Täfelchen. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Trimethyl- $[\gamma$ -jod-propyl]-ammoniumhydroxyd  $C_6H_{13}ONI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Trimethylallylammoniumjodid mit konz. Jodwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  (PARTHEIL, A. 268, 170). — Das Jodid liefert mit feuchtem Silberoxyd oder alkoh. Kalilauge Trimethylallylammoniumhydroxyd (S. 206). Das Jodid gibt bei anhaltendem Kochen mit  $AgNO_3$  das Salz des „ $\gamma$ -Homocholins“  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$  (Syst. No. 354). — Salze.  $C_6H_{13}IN \cdot I$ . Nadeln. F:  $151^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. —  $C_6H_{13}IN \cdot Cl + AuCl_3$ . Braungelbe Schuppen. F:  $135^\circ$ . Schwer löslich in Wasser. —  $2C_6H_{13}IN \cdot Cl + PtCl_4$ . Rotgelbe Nadeln. F:  $237^\circ$  (Zers.).

2-Chlor-3-jod-1-amino-propan,  $\beta$ -Chlor- $\gamma$ -jod- $\alpha$ -amino-propan,  $\beta$ -Chlor- $\gamma$ -jod-propylamin oder 3-Chlor-2-jod-1-amino-propan,  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -jod- $\alpha$ -amino-propan,  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -jod-propylamin  $C_3H_7NClI = CH_2I \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$  oder  $CH_2Cl \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Allylamin und  $ClI$  (HENRY, B. 8, 399). — Das salzsaure Salz ist harzig. —  $2C_3H_7NClI + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Platten. In kaltem Wasser wenig löslich.

Trimethyl- $[\beta,\gamma$ -dijod-propyl]-ammoniumjodid  $C_6H_{13}NI_3 = CH_2I \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3I$ . B. Aus Trimethyl- $[\beta,\gamma$ -dioxy-propyl]-ammoniumchlorid  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$  mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bei  $100^\circ$  (E. SCHMIDT, HARTMANN, A. 337, 105). — Blättrige Krystalle (aus absol. Alkohol).

2. 2-Amino-propan,  $\beta$ -Amino-propan, Isopropylamin  $C_3H_7N = (CH_3)_2CH \cdot NH_2$ . B. Entsteht aus Isopropyljodid mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak neben Diisopropylamin und Propylen bzw. dessen Polymerisationsprodukten (vgl. JAHN, M. 3, 166; VAN DER ZANDE, R. 8, 205; H. MALBOT, A. MALBOT, Bl. [3] 4, 632f. 691). Beim Behandeln der Lösung von 3 g Acetoxim in 30 cc Alkohol mit 160 g  $2\frac{1}{2}\%$ igem Natriumamalgam und 14 g Eisessig (GOLDSCHMIDT, B. 20, 728). Aus Acetoxim durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung (Ausbeute 66% der Theorie) (TAFEL, PFEFFERMANN, B. 35, 1514; BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 141346; C. 1903 I, 1162). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Aceton-phenylhydrazon mit Natriumamalgam unter Zusatz von Eisessig (TA., B. 19, 1926). Durch elektrolytische Reduktion von Aceton-phenylhydrazon (Ausbeute 65% der Theorie) (TA., Fr.). Bei der Reduktion von Dioxyaceton-oxim  $(HO \cdot CH_2)_2C \cdot N \cdot OH$  mit Natriumamalgam in alkoh.-essigsaurer Lösung (PILOTY, RUFF, B. 30, 1664). Beim Behandeln von

Isopropylcarbylamin  $C_3H_7 \cdot NC$  mit Salzsäure (SIERSCH, A. 148, 263; GAUTIER, A. ch. [4] 17, 251). Aus Isobutyramid, Brom und Kalilauge (A. W. HOFMANN, B. 15, 768). Aus  $\alpha$ -Amino-isobuttersäurenitril mit Natrium und siedendem Alkohol (GULEWITSCH, WASMUS, B. 39, 1187). — Ammoniakalisch riechende, brennbare Flüssigkeit (SI., A. 148, 263). Erstarrt nicht bei  $-77^\circ$  (PICKERING, Soc. 63, 167).  $Kp_{760}$ :  $31,5^\circ$  (SI.);  $Kp$ :  $33-34^\circ$  (MENSCHUTKIN, ZH. 29, 453; C. 1898 I, 702).  $D_{20}^{25}$ : 0,6935 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214);  $D_{20}^{25}$ : 0,690 (SI.). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar (SI.). Lösungswärme des gasförmigen und flüssigen Isopropylamins: BONNEFOI, A. ch. [7] 23, 377.  $n_D^{20}$ : 1,37488;  $n_D^{25}$ : 1,37698;  $n_D^{30}$ : 1,38620 (BRÜHL). Mol.-Refr. und -Dispersion: BRÜHL. Spezifische Wärme und Verdampfungswärme des flüssigen Isopropylamins: BONN. Dielektr.-Konst.: SCHLUNDT, C. 1902 I, 3. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,3 \times 10^{-4}$  (BREIDIG, Ph. Ch. 13, 295). — Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 778. Isopropylamin gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von Magnesia Acetoxim (BAMBERGER, SELIGMANN, B. 36, 703). Geschwindigkeit der Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, A. 345, 267; vgl. VORL., A. 345, 257, 258. Isopropylamin wird von salpetriger Säure in Isopropylalkohol übergeführt (SI.; V. MEYER, FORSTER, B. 9, 536).

Hydrat.  $C_3H_7N + 9$  oder  $8H_2O$ . Erstarrungspunkt:  $-4,24^\circ$  (PICKERING, Soc. 63, 169).

Salze.  $C_3H_7N + HCl$ . Sehr zerfließliche Krystalle (SIERSCH, A. 148, 264). F:  $139,5^\circ$  (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 252),  $153-155^\circ$  (SKRAUP, WIEGMANN, M. 10, 112). In kaltem absol. Alkohol sehr leicht löslich (A. W. HOFMANN, B. 15, 768). —  $C_3H_7N + HI$ . Nadeln (H. MALBOT, A. MALBOT, Bl. [3] 4, 692). —  $2 C_3H_7N + 2 HCl + AuCl_3$ . Goldgelbes Pulver. F:  $159^\circ$ . In Alkohol leicht löslich. Wird von Wasser in das normale Salz  $C_3H_7N + HCl + AuCl_3$  übergeführt (FENNER, TAFEL, B. 32, 3226). —  $C_3H_7N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Täfelchen. F:  $72-73^\circ$  (SK., W.);  $131-135^\circ$  (FE., TA.). —  $2 C_3H_7N + 2 HCl + IrCl_4$ . Rotbraune monokline (LENK) Krystalle aus  $10\%$ iger Salzsäure (GUTBIER, LINDNER, Ph. Ch. 69, 311; GU., RIESS, B. 42, 4773). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GU., LI.). —  $2 C_3H_7N + 2 HBr + IrBr_4$ . Dunkelblaue Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure. Empfindlich gegen Belichtung (GU., RIESS, B. 42, 4776). —  $2 C_3H_7N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelblichrote, pseudorhombische, aus monoklinen Lamellen zusammengesetzte Krystalle (D: 2,229), die bei  $32^\circ$  in normale rhombische Krystalle übergehen (RIES, Z. Kr. 36, 329; vgl. HJORTDAHL, J. 1882, 476), und zwar unter geringer Volumenvergrößerung und unmeßbarer Wärmetönung (STEINMETZ, Ph. Ch. 52, 450). F:  $227-228^\circ$  (SK., W., M. 10, 112). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (SI., A. 148, 264). —  $2 C_3H_7N + 2 HBr + PtBr_4$ . Gelblichrote sechseckige Täfelchen. Färbt sich wenig über  $200^\circ$  dunkel; F:  $267^\circ$  (GU., BAURIEDER, B. 42, 4248).

Ein Amin, das vielleicht Isopropylamin ist, findet sich in den Destillationsprodukten der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 304, 312). —  $2 C_3H_7N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Krystallkörner.

Methylisopropylamin  $C_4H_{11}N = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus dem Methylisacetoxim-Natriumjodid  $(CH_3)_2C = \overset{O}{\underset{O}{N}} \cdot CH_3 + NaI$ , gelöst in trockenem Äthylalkohol, durch Reduktion

mit Natriumamalgam unter Hinzufügung von Eisessig (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 79, 640). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (D., G.). —  $C_4H_{11}N + HCl + AuCl_3$ . Würfel. F:  $96-97^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (D., G.). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Rhombisch-bipyramidale (RIES, Z. Kr. 36, 336) Krystalle (aus Wasser). F:  $184-189^\circ$  (D., G.).  $D_{20}^{25}$ : 1,94 (LE BEL, C. r. 125, 352). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (D., G.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Trimethylisopropylammoniumhydroxyd  $C_4H_{17}ON = (CH_3)_3CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . — Salze. Jodid. B. Aus Trimethylamin und Isopropyljodid (H. MALBOT, A. MALBOT, Bl. [3] 7, 137). Krystalle. —  $2 C_4H_{10}N \cdot Cl + PtCl_4 + aq$ . Granatrote Prismen. Verwittet im Exsiccator.

Äthylisopropylamin  $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen des Benzolsulfonsäure-äthylisopropylamids mit Salzsäure auf  $150-170^\circ$ , neben viel Äthylamin (MULDER, R. 25, 105). Beim Aufgießen einer siedenden alkoh. Lösung von 2,4-Dimethyl-thiazol  $CH_3 \cdot C \cdot N = C \cdot CH_3$  auf überschüssiges Natrium (SCHUFFAN, B. 27, 1009). — Öl.  $Kp$ :  $76^\circ$  (SCH.). Mischbar mit Wasser und Alkohol (SCH.). —  $2 C_5H_{13}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Rotgelbe;

monoklin-prismatische (RIES, Z. Kr. 39, 57) Krystalle (aus Wasser) (SCH.). F: 180° (SCH.), 179° (M.).  $D^{25}_D$ : 1,885 (LE BEL, C. r. 125, 353). Leicht löslich in Wasser (SCH.).

**Diäthylisopropylaminooxyd**  $C_8 H_{17} ON = (CH_3)_2 CH \cdot N(C_2 H_5)_2 O$ . B. Man läßt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Zinkdiäthyl in Äther 5 Tage lang mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-propan stehen und gießt das Produkt in Wasser (BEWAD, Jk. 21, 46; B. 22 Ref., 251). — Öl. Kp: 156–161°.  $D^{20}_D$ : 0,8959.

**Propylisopropylamin**  $C_8 H_{15} N = (CH_3)_2 CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . —  $2 C_2 H_5 N + 2 HCl + PtCl_4$ . Dimorph. Erste Modifikation; Monoklin-prismatische Krystalle (aus Wasser) (RIES, Z. Kr. 36, 340; 39, 58).  $D^{18}_D$ : 1,790 (LE BEL, C. r. 125, 352). Zweite Modifikation: Monoklin-prismatische Krystalle (aus 96%igem Alkohol bei 4–5°). Wandelt sich bei Zimmertemperatur in eine andere Modifikation um, die wahrscheinlich mit der ersten Modifikation identisch ist (RIES, Z. Kr. 36, 341).

**Diisopropylamin**  $C_6 H_{15} N = [(CH_3)_2 CH]_2 NH$ . B. Durch  $4\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 40 g Isopropyljodid mit 40 g 15%igem alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 100°; die hierbei gebildeten Basen werden noch eine halbe Stunde lang mit Isopropyljodid auf 100° erhitzt; man reinigt dann die Base in Form des Nitrosoderivats und zersetzt dieses durch Kochen mit Salzsäure (VAN DER ZANDE, R. 8, 205, 212). Beim Behandeln des rohen Reaktionsproduktes aus Isopropyljodid und Kaliumcyanid mit Salzsäure, neben Isopropylamin (SIERSCH, A. 148, 265). Durch Behandeln von Diisopropylhydroxylamin  $(C_3 H_7)_2 N \cdot OH$  mit Zinn und Salzsäure (BEWAD, B. 40, 3068; Jk. 39, 953). Durch Reduktion von Acetoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180–200° als Hauptprodukt, neben Isopropylamin (MAILHE, C. r. 141, 113; Bl. [3] 33, 964; SABATIER, M., A. ch. [8] 16, 104). — Flüssig. Kp<sub>760</sub>: 83,5° bis 84° (St.); Kp<sub>752</sub>: 83–84° (korr.) (VAN DER Z.).  $D^{25}_D$ : 0,722 (St.). — Hydrochlorid. F: 213–215° (B.). —  $C_6 H_{15} N + HNO_3$ . Nadeln (aus Essigester). F: 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in heißem Essigester, Ligroin und Benzol, unlöslich in Äther. Liefert beim Kochen mit Wasser oder beim Schmelzen N-Nitroso-diisopropylamin (VAN DER Z.). —  $2 C_6 H_{15} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Rotgelbe (St.), monoklin-prismatische (RIES, Z. Kr. 36, 340) Tafeln (St.). F: 186–189° (Bew.).  $D^{18}_D$ : 1,834 (LE BEL, C. r. 125, 353). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (St.).

**Methyl-diisopropylamin**  $C_7 H_{17} N = [(CH_3)_2 CH]_2 N \cdot CH_3$ . —  $2 C_2 H_5 N + 2 HCl + PtCl_4$ . Rötliche rhombisch-bipyramidale Krystalle. D: 1,832 (RIES, Z. Kr. 36, 354).

**Isopropylisocyanid, Isopropylcarbylamin**  $C_4 H_7 N = (CH_3)_2 CH \cdot N : C <$ . B. Durch Erhitzen von Silbercyanid mit Isopropyljodid auf 108° erhält man die Doppelverbindung von Isopropylisocyanid und Silbercyanid, aus welcher man durch Behandlung mit Kaliumcyanidlösung Isopropylisocyanid freimacht (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 249; A. 149, 156). — Flüssig. Kp: 87°.  $D^{20}_D$ : 0,7596. — WäBr. Salzsäure liefert N-Isopropyl-formamid.

**Ameisensäure-isopropylamid, N-Isopropyl-formamid, Formylisopropylamin**  $C_4 H_9 ON = (CH_3)_2 CH \cdot NH \cdot CHO$ . B. Aus Isopropylisocyanid mit Salzsäure (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 250; A. 149, 158). — Öl. Kp: 220°.

**Isobuttersäure-isopropylamid, N-Isopropyl-isobutyramid, Isobutyrylisopropylamin**  $C_7 H_{15} ON = (CH_3)_2 CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isobutyrylchlorid und Isopropylamin (V. MEYER, WARRINGTON, B. 20, 505). Beim Erhitzen von Isobutyronoxim mit Acetylchlorid (M., W.). — Nadeln. F: 102°. Kp: 210°. Sublimiert schon bei Zimmertemperatur. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Trimethylessigsäure-isopropylamid (?) , N-Isopropyl-trimethylacetamid (?)**  $C_8 H_{17} ON = (CH_3)_3 C \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$  (?) s. bei dem Oxim des Pentamethylacetons, Bd. I, S. 708.

**Oxalsäure-mono-isopropylamid (?) , N-Isopropyl-oxamidsäure (?)**  $C_6 H_9 O_2 N = (CH_3)_2 CH \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 H$  (?). B. Man erhält das Calciumsalz, wenn man das Amingemisch, das bei der Destillation von Rübenmelassenschlempe entsteht, mit Oxalsäurediäthylester fällt, das Filtrat mit Kali zersetzt, die Amine in Alkohol auffängt, mit Oxalsäurediäthylester behandelt, das Reaktionsprodukt durch Destillation von Trimethylamin und Alkohol befreit und den Rückstand mit Kalkmilch erwärmt (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 312). —  $Ca(C_2 H_3 O_2 N)_2$  (bei 140°). Nadeln. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Oxalsäure-bis-isopropylamid (?) , N,N'-Diisopropyl-oxamid (?)**  $C_8 H_{19} O_2 N_2 = (CH_3)_2 CH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$  (?). B. Aus dem Amingemisch, das bei der Destillation von Rübenmelassenschlempe entsteht, durch Fällung mit Oxalsäurediäthylester, neben anderen Produkten (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 303). — Nadeln. F: 110°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

**Kohlensäure-methylester-isopropylamid, N-Isopropyl-carbamidsäure-methylester, N-Isopropyl-urethylan**  $C_5 H_{11} O_2 N = (CH_3)_2 CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Chlor-

ameisensäuremethylester und Isopropylamin in Wasser (THOMAS, R. 9, 71). — Flüssig. Kp: 165,5°. D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,981.

**N-Isopropyl-harnstoff** C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·NH·CO·NH<sub>2</sub>. B. Durch Reduktion der Verbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sup>O</sup>—N·CO·NH<sub>2</sub> (Syst. No. 4190) mit Aluminiumamalgam (CONDUCHÉ, A.

ch. [8] 13, 65). — Nadeln. F: 154°. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, siedendem Benzol und Aceton, weniger in Essigester, schwer in kaltem Äther und kaltem Benzol.

**N.N'-Diisopropyl-harnstoff**, *symm.* Diisopropylharnstoff C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·NH·CO·NH·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus N-Brom-isobutyramid durch Erhitzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, neben Isopropylisocyanat (A. W. HOFMANN, B. 15, 756). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Unlöslich in Wasser und Äther.

**N-Isopropyl-N'-isobutyryl-harnstoff** C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·NH·CO·NH·CO·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim Behandeln eines Gemisches von 2 Mol. Gew. Isobutyramid und 1 Mol. Gew. Brom mit Kalilauge, neben wenig N.N'-Diisopropyl-harnstoff (A. W. HOFMANN, B. 15, 756). — Tafeln (aus wäbr. Alkohol). F: 86°. Löslich in Alkohol und Äther (Trennung von Diisopropylharnstoff), weniger in Wasser.

**N-Isopropyl-thioharnstoff** C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·NH·CS·NH<sub>2</sub>. B. Aus Isopropylsenföf mit wäbr. Ammoniak (JAHN, M. 3, 168). — Blättchen. F: 157°.

**N.N'-Diisopropyl-thioharnstoff** C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·NH·CS·NH·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Isopropylamin durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und nachfolgende Dampfdestillation über Quecksilberchlorid, neben wenig Isopropylsenföf (JAHN, M. 3, 168). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 161°.

**N.N'-Diisopropyl-thiuramdisulfid** C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·NH·CS·S—]<sub>2</sub>. B. Aus eiskalter alkoh. Lösung von Isopropylamin und CS<sub>2</sub> mit der berechneten Menge Jod (v. BRAUN, B. 35, 821). — F: 69° (v. B., B. 35, 821). — Reagiert mit Methyljodid hauptsächlich unter Bildung von Dimethyldisulfid und Isopropylsenföf (v. B., B. 36, 2268).

**N.N-Diisopropyl-carbamidsäure-methylester**, **N.N-Diisopropyl-urethylan** C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N = [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>N·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Aus Diisopropylamin und Chlorameisensäuremethylester (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, R. 24, 413 Anm.). — Farblose, nach Minze riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 178,5. D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,9253. — Konz. Salpetersäure greift bei +15° nicht an.

**N.N-Diisopropyl-harnstoff**, *asymm.* Diisopropylharnstoff C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> = [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>N·CO·NH<sub>2</sub>. B. Aus schwefelsaurem Diisopropylamin mit KCNO (VAN DER ZANDE, R. 8, 231). — Krystalle (aus Äther). F: 103°. — C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub>. F: 79°. — Oxalat 2C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 111°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. Nr. 523.

**Äthyliden-bis-[N.N-diisopropyl-harnstoff]** C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>N·CO·NH]<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>. B. Aus N.N-Diisopropyl-harnstoff mit Acetaldehyd in äther. Lösung (VAN DER ZANDE, R. 8, 237). — Nadeln. F: 147°.

**N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-N'-N'-diisopropyl-harnstoff** C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> = [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>N·CO·NH·CH(OH)·CCl<sub>3</sub>. B. Aus N.N-Diisopropyl-harnstoff und Chloral in Äther (VAN DER ZANDE, R. 8, 241). — Krystalle (aus Äther). F: 121°.

**Isocyanensäure-isopropylester**, **Isopropylisocyanat**, **Isopropylcarbonimid** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·N:CO. B. Aus Isopropylbromid und Silbercyanat (A. W. HOFMANN, B. 15, 756). Aus N-Brom-isobutyramid durch Erwärmen mit Natriumcarbonat, neben N.N'-Diisopropyl-harnstoff (H.). Durch spontane Zers. der Natriumverbindung des N-Brom-isobutyramids in Gegenwart von Äther (MAUGUIN, C. r. 149, 792). — Flüssig. Kp: 67° (H.).

**Isopropylisothiocyanat**, **Isopropylsenföf** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NS = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·N:CS. B. Aus Isopropylamin durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und nachfolgende Dampfdestillation über Quecksilberchlorid (in geringer Menge neben viel N.N'-Diisopropyl-thioharnstoff) (JAHN, M. 3, 168). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 137–137,5°.

**Linksdrehendes Oxybernsteinsäure-bis-isopropylamid**, **Bis-isopropylamid der l-Äpfelsäure** C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·NH·CO·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CO·NH·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus l-Äpfelsäure-diäthylester in Alkohol und Isopropylamin bei 100° (FRANKLAND, DONE, Soc. 89, 1864). — Nadeln (aus Aceton). F: 150–151°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, unlöslich in Petroläther. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: –32,01° in Pyridin (p = 2,549), –42,57° in Methylalkohol (p = 3,803), –42,65° in Eisessig (p = 3,710).

**Rechtsdrehendes α,α'-Dioxy-bernsteinsäure-bis-isopropylamid**, **Bis-isopropylamid der d-Weinsäure** C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·NH·CO·CH(OH)·CH(OH)·CO·NH·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus d-Weinsäure-dimethylester und Isopropylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, TWISS, Soc. 89, 1855). — Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 189°. Ziemlich leicht

löslich in den meisten Lösungsmitteln.  $[\alpha]_D^{25}$ : +117,3° in Pyridin ( $p = 1,654$ ), +117,8° in Methylalkohol ( $p = 1,910$ ), +106,7° in Wasser ( $p = 1,398$ ).

**Salpetrigsäure-äthylisopropylamid, N-Nitroso-äthylisopropylamin, Äthylisopropylnitrosamin**  $C_5H_{11}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthylisopropylamin mit salpetriger Säure (SCHUFTAN, B. 27, 1010; MULDER, R. 25, 106). —  $Kp_{761,5}$ : 182,5–183,5° (M.);  $Kp_{11}$ : 70° (SCH.).

**N-Nitroso-diisopropylamin, Diisopropylnitrosamin**  $C_6H_{14}ON_2 = [(CH_3)_2CH]_2N \cdot NO$ . B. Aus salpetrigsaurem Diisopropylamin beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Wasser (VAN DER ZANDE, R. 8, 210). — Krystalle (aus Äther) (BEWAD, B. 40, 3068). F: 46°;  $Kp$ : 194,5° (kort.); sehr flüchtig; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (VAN DER Z.).

**Salpetersäure-isopropylamid, N-Nitro-isopropylamin**  $C_3H_7O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot NO_2$ , s. Isopropylnitramin, Syst. No. 395.

**N-Nitro-methylisopropylamin, Methylisopropylnitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . Über eine Verbindung, die vielleicht diese Formel hat, vgl. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

**N-Nitro-propylisopropylamin, Propylisopropylnitramin**  $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz des Propylnitramins und Isopropyljodid (THOMAS, R. 9, 80). Aus dem Silbersalz des Isopropylnitramins und Propyljodid (T.). — Flüssig.  $Kp_{10}$ : 65–68°.

**N-Nitro-diisopropylamin, Diisopropylnitramin**  $C_6H_{14}O_2N_2 = [(CH_3)_2CH]_2N \cdot NO_2$ . Über eine Verbindung, die vielleicht diese Formel hat, vgl. bei Isopropylnitramin, Syst. No. 395.

**N-Nitro-N-isopropyl-carbamidsäure-methylester**  $C_5H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Nitrieren von Isopropylcarbamidsäuremethylester (THOMAS, R. 9, 71). — Flüssig. Nicht destillierbar.  $D^{15}$ : 1,1585.

**1,1-Dinitro-2-amino-propan,  $\alpha,\alpha$ -Dinitro- $\beta$ -amino-propan,  $\beta,\beta$ -Dinitro-isopropylamin**  $C_3H_7O_4N_3 = (O_2N)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Aus Acetaldehydammoniak und Dinitromethanalkalium (DUDEN, BOCK, REID, B. 38, 2038). — Gelbgefärbte Krystallmasse. Zersetzt sich in der Capillare gegen 120°. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Beim Kochen der Lösung tritt Aldehydgeruch und vorübergehend Dinitromethan auf.

#### 4. Amine $C_4H_{11}N$ .

1. **1-Amino-butan,  $\alpha$ -Amino-butan, prim. Normalbutylamin, Butylamin**  $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Entsteht bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Butylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak in wäbr.-alkoh. Lösung auf 120° neben viel Di-butylamin und etwas Tributylamin (BERG, A. ch. [7] 3, 292). Aus 1-Nitro-butan mit Zinn und Salzsäure (ZÜBLIN, B. 10, 2083). Aus Butyronitril mit Zink und Schwefelsäure (LINNEMANN, ZOTTA, A. 162, 3). Entsteht neben  $\gamma$ -Äthoxy-butylamin bei der Reduktion von  $\gamma$ -Chlor-butyronitril mit Natrium und absol. Alkohol (BOOKMAN, B. 28, 3119). Man erwärmt 40 g Butyljodid mit 60 g Silbercyanat auf dem Wasserbade und destilliert das Reaktionsprodukt mit 70 g festem Natriumhydroxyd (V. MEYER, BARBIERI, FORSTER, B. 10, 131; vgl. LIEBEN, ROSSI, A. 158, 172). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit (LIE., Ro.).  $Kp_{760,4}$ : 77,8° (BERG);  $Kp_{761,5}$ : 76–77° (VAN ERP, R. 14, 15);  $Kp_{760}$ : 75,5° (LIE., Ro.).  $D_4^{20}$ : 0,7553;  $D_4^{25}$ : 0,7333 (LIE., Ro.);  $D^{15}$ : 0,742 (VAN ERP);  $D^{20}$ : 0,7401 (LINN., Zo.). Mit Wasser mischbar unter Erwärmung (LINN., Zo.). Lösungswärme des gasförmigen und flüssigen Butylamins: BONNEFOI, A. ch. [7] 23, 377. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 713,2 Cal. bei konstantem Vol.: 711,9 Cal. (LEMOULT, C. r. 143, 747; A. ch. [8] 10, 405). Verdampfungswärme und spezifische Wärme des flüssigen Butylamins: BONN. Dielektr.-Konst.: SCHLUNDT, C. 1902 I, 3. — Geschwindigkeit der Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, A. 345, 268; vgl. Vo., A. 345, 257, 258. Beim Erhitzen einer wäbr. Lösung von salpetrigsaurem Butylamin entstehen Stickstoff, prim. und sek. Butylalkohol, Buten-(1) und N-Nitroso-dibutylamin (V. MEYER, BARB., FOR., B. 10, 132). Bindung von  $CO_2$  durch Butylamin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 434.

Hydrochlorid. Blättrige Masse. F: 195°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LINNEMANN, ZOTTA, A. 162, 4). — Oxalat  $2C_4H_{11}N + C_2H_2O_4$ . Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (BERG, A. ch. [7] 3, 296). —  $2C_4H_{11}N + 2HCl + SnCl_4$ . Rhombisch-bipyramidale Krystalle.  $D^{15}$ : 1,656 (RIES, Z. Kr. 39, 53). —  $2C_4H_{11}N + 2HCl$

+  $\text{IrCl}_4$ . Braunrote sechseckige Blättchen (aus 10%iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GUTHRIE, LINDNER, *Ph. Ch.* 69, 311; GU., RIESS, *B.* 42, 4773). —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} + 2\text{HBr} + \text{IrBr}_4$ . Dunkelblaue sechseckige Tafelchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Empfindlich gegen Belichtung. Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure (GU., RIESS, *B.* 42, 4776). —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rotgelbe, rhombisch-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* 39, 52) Krystalle (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 175).  $D^{20}_D$ : 2,010 (RIES). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich in warmem Wasser, löslich in Alkohol (LIE., RO.). —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PtBr}_4$ . Rotgelbe sechseckige Tafelchen. Färbt sich oberhalb  $200^\circ$  dunkel; F:  $256^\circ$  (GU., BAURIEDER, *B.* 42, 4248).

**Methylbutylamin**  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Butyljodid mit 30%iger alkoh. Methylaminlösung im Rohr auf  $100^\circ$  (LÖFFLER, FREYTAG, *B.* 42, 3429). Bei der Behandlung von Methylbutylnitramin mit Zink und Essigsäure, neben asymm. Methylbutylhydrazin (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* 14, 318, 323). — Flüssigkeit.  $K_{p_{760}}$ :  $90,5-91,5^\circ$ ;  $D^{20}_D$ : 0,7375 (FRA., VAN E.);  $D^{20}_D$ : 0,7363 (BRÜHL, *B.* 30, 161; *Ph. Ch.* 22, 388).  $n^{20}_D$ : 1,39950;  $n^{25}_D$ : 1,40180;  $n^{30}_D$ : 1,41145 (B.). — Gibt mit Natriumhypobromit das ölige N-Brom-methylbutylamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NBr} \cdot \text{CH}_3$ , das beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in N-Methyl-pyrrolidin übergeht (L., FREY.). —  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N} + \text{HCl}$ . Tafeln (aus Aceton). F:  $170-171^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform und Aceton (FRA., VAN E.). —  $2\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$  (bei  $110^\circ$ ). Orangegelbe Nadeln. F:  $203^\circ$  (ZERS.). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (FRA., VAN E.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Äthylbutylamin**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . —  $2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rhombisch-bipyramidale Krystalle (aus Wasser) (RIES, *Z. Kr.* 36, 342).  $D^{20}_D$ : 1,826 (LE BEL, *C. r.* 125, 352). Über eine zweite (reguläre) Modifikation vgl. RIEFS.

**Dibutylamin**  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$ . *B.* Aus Butylchlorid und wäßr.-alkoh. Ammoniak bei 10-stdg. Erhitzen auf  $120^\circ$ , neben Mono- und wenig Tri-butylamin (BERG, *A. ch.* [7] 3, 292). Durch 2-tägiges Erhitzen von Butylchlorid mit Kaliumcyanat in 85%igem Alkohol auf  $100-110^\circ$  und nachfolgendes Kochen mit festem Ätzkali, neben Di- und Tributylamin (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 172). — Flüssig.  $K_p$ : ca.  $160^\circ$  (L., R.);  $K_{p_{760}}$ :  $159^\circ$  (B.). —  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} + \text{HCl}$ . Schuppen. 100 Tle. Wasser lösen bei  $26^\circ$  37,91 Tle. Sehr leicht löslich in Alkohol (B.). — Oxalat  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Blättchen (B.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Goldgelbe Nadeln. F:  $170^\circ$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $25^\circ$  1,211 Tle. (B.). —  $2\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (B.). —  $2\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (L., R.).

**Tributylamin**  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_3\text{N}$ . *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von Butylchlorid mit wäßr.-alkoh. Ammoniak auf  $120^\circ$ , neben vorwiegend Mono- und Dibutylamin (BERG, *A. ch.* [7] 3, 292). Durch 2-tägiges Erhitzen von Butylchlorid mit Kaliumcyanat in 85%igem Alkohol auf  $100-110^\circ$  und nachfolgendes Kochen mit festem Ätzkali, neben Mono- und Dibutylamin (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 172). —  $K_{p_{760}}$ :  $211-215^\circ$  (korr.) (L., R., *A.* 165, 115);  $K_{p_{760}}$ :  $216,5^\circ$  (B.).  $D^{20}_D$ : 0,791;  $D^{25}_D$ : 0,7782;  $D^{30}_D$ : 0,7677 (L., R., *A.* 165, 116). —  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N} + \text{HCl}$ . Sehr zerfließliche Krystallmasse (B.). —  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N} + \text{HCl} + \text{FeCl}_3$ . Gelbe Nadeln. F:  $171^\circ$  (SCHOLTZ, *Ar.* 247, 538). —  $2\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in warmem Wasser, löslich in Alkohol (L., R., *A.* 158, 175).

**Tetrabutylammoniumjodid**  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NI} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_4\text{NI}$ . *B.* Ein aus Mono-, Di- und Tributylamin bestehendes Basengemisch wird mit Butyljodid und Alkohol 2 Tage auf  $110^\circ$  erhitzt (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 113). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

**Trimolekulares Methylen-butylamin**  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_3 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9) \end{matrix} \cdot \text{CH}_2$  s. Tris-formalbutylamin, Syst. No. 3796.

**Oxalsäure-mono-butylamid, N-Butyl-oxamidsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Das Butylaminsalz entsteht neben anderen Produkten aus Butylamin und Oxalsäurediäthylester in Wasser (BERG, *A. ch.* [7] 3, 294). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. — Butylaminsalz  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Krystalle.

**Oxalsäure-amid-butylamid, N-Butyl-oxamid**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Syst.  $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Bei der Oxydation von 2-Propyl-1-butyl-glyoxalin  $\text{CH} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ ).

No. 3468) durch  $H_2O_2$  (RIEGER, *M.* 9, 609). — Nadeln. F: 197–198°. Sublimiert bei 130°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther und  $CHCl_3$ , leicht löslich in der Siedehitze.

**Oxalsäure-bis-butylamid**, *N,N'*-Dibutyl-oxamid  $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Butylamin und Oxalsäurediäthylester in Wasser, neben anderen Produkten (BERG, *A. ch.* [7] 3, 294). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Äußerst schwer löslich in Wasser.

**Kohlensäure-methylester-butylamid**, *N*-Butyl-carbamidsäure-methylester, *N*-Butyl-urethylan  $C_5H_{12}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester, Butylamin und Kalilauge bei 0° (VAN ERP, *R.* 14, 17). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei –18,5° bis –17,5°;  $K_{P_{15}}$ : 92°;  $D^{15}$ : 0,974 (VAN E.);  $D^{20}$ : 0,9689 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n_D^{25}$ : 1,42647;  $n_D^{20}$ : 1,42838;  $n_D^{15}$ : 1,43906 (B.).

**Kohlensäure-äthylester-butylamid**, *N*-Butyl-carbamidsäure-äthylester, *N*-Butyl-urethan  $C_7H_{14}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Chlorameisensäure-äthylester, Butylamin und Kalilauge bei 0° (VAN ERP, *R.* 14, 18). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei –22,5° bis –21,5° (VAN E.).  $K_{P_{15}}$ : 100° (VAN E.).  $D^{15}$ : 0,951 (VAN E.);  $D^{20}$ : 0,9434 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n_D^{25}$ : 1,42552;  $n_D^{20}$ : 1,42784;  $n_D^{15}$ : 1,43784 (B.).

***N*-Butyl-thioharnstoff**  $C_5H_{11}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus Butylsenföhl mit Ammoniak (A. W. HOFMANN, *B.* 7, 512). — F: 79°.

**Butylisothiocyanat**, Butylsenföhl  $C_5H_9NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CS$ . *B.* Aus Butylamin mit  $CS_2$  usw. (A. W. HOFMANN, *B.* 7, 512). — Flüssig.  $K_P$ : 167°.

**Links-drehendes Oxybernsteinsäure-bis-butylamid**, **Bis-butylamid der 1-Äpfelsäure**  $C_{12}H_{24}O_8N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1-Äpfelsäure-diäthylester und Butylamin (FRANKLAND, DONE, *Soc.* 89, 1865). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser.  $[\alpha]_D^{20}$ : –35,68° in Pyridin ( $p = 3,776$ ), –47,74° in Methylalkohol ( $p = 5,633$ ), –43,59° in Eisessig ( $p = 5,455$ ).

**Rechts-drehendes  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-bernsteinsäure-bis-butylamid**, **Bis-butylamid der d-Weinsäure**  $C_{12}H_{24}O_8N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem d-Weinsäure-dimethylester und Butylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* 89, 1857). — Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 193°. Sehr wenig löslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{20}$ : +110,2° in Pyridin ( $p = 1,899$ ), +114,6° in Methylalkohol ( $p = 0,907$ ); +107,5° in Wasser ( $p = 0,258$ ).

**Unterchlorigsäure-butylamid**, ***N*-Chlor-butylamin**, **Butylchloramin**  $C_4H_9NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHCl$ . *B.* Aus Butylammoniumchlorid und Natriumhypochloritlösung (BERG, *A. ch.* [7] 3, 315, 322). — Stechend riechendes Öl.  $D^{20}$ : 0,992. Unlöslich in Wasser. — Beim Aufbewahren entsteht Butylammoniumchlorid.

**Unterchlorigsäure-dibutylamid**, ***N*-Chlor-dibutylamin**, **Dibutylchloramin**  $C_8H_{17}NCl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NCl$ . *B.* Aus Dibutylammoniumchlorid mit Natriumhypochloritlösung (BERG, *A. ch.* [7] 3, 315, 323). — Öl.  $K_{P_{15}}$ : 99°.  $D^{20}$ : 0,906. — Scheidet beim Aufbewahren Dibutylammoniumchlorid ab.

***N,N*-Dichlor-butylamin**, **Butyldichloramin**  $C_4H_8NCl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCl_2$ . *B.* Aus Butylammoniumchlorid mit kochender Chlorkalklösung (BERG, *A. ch.* [7] 3, 316, 323). — Grünlichgelbes Öl.  $K_{P_{60}}$ : 71°.  $D^{20}$ : 1,112.

**Salpetrigsäure-methylbutylamid**, ***N*-Nitroso-methylbutylamin**, **Methylbutylnitrosamin**  $C_5H_{11}ON_1 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methylbutylammoniumchlorid und Natriumnitrit (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* 14, 325). — Gelbes Öl.  $K_{P_{107}}$ : 190° bis 201°;  $K_{P_{15}}$ : 84–85°.  $D^{15}$ : 0,936.

***N*-Nitroso-dibutylamin**, **Dibutylnitrosamin**  $C_8H_{17}ON_1 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$ . *B.* Durch Erhitzen einer wäßr. Lösung von salpetrigsaurem Butylamin, neben prim- und sek.-Butylalkohol und Buten-(1) (V. MEYER, BARBIERI, FORSTER, *B.* 10, 132; vgl. auch LINDEMANN, *A.* 161, 48). — Flüssig.  $K_P$ : 234–237° (korrt.).

**Salpetersäure-butylamid**, ***N*-Nitro-butylamin**  $C_4H_{10}O_2N_1 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$  s. Butylnitramin, Syst. No. 395.

***N*-Nitro-methylbutylamin**, **Methylbutylnitramin**  $C_5H_{11}O_2N_1 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz des Butylnitramins mit Methyljodid in Methylalkohol (VAN ERP, *R.* 14, 29). Aus dem Kaliumsalz des Methylnitramins und Butyljodid in Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN E., *R.* 14, 317). — Flüssigkeit. Erstarrt bei starker Abkühlung und schmilzt dann gegen –60° (F., VAN E.).  $K_{P_{15}}$ : 107,8°;  $D^{15}$ : 1,031 (VAN E.);  $D^{20}$ : 1,0323 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 398).  $n_D^{25}$ : 1,45690;  $n_D^{20}$ : 1,46038;  $n_D^{15}$ : 1,47681 (B.). — Gibt beim Erhitzen mit 12%iger Kalilauge auf 150° salpetrige Säure, Ameisensäure und

Butylamin (VAN E., R. 14, 51). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure asymm. Methylbutylhydrazin und Methylbutylamin (F., VAN E.).

**N-Nitro-N-butyl-carbamidsäure-methylester**  $C_4H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch allmähliches Eintragen von 50 g Butylcarbamidsäuremethylester in 5 Tle. höchst konz. Salpetersäure bei 0°; man gießt das Reaktionsprodukt auf ein Gemisch von Eis und Sodakristallen (VAN ERP, R. 14, 21). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei -35,25° bis -34,25° (VAN E.).  $D^{15}_4$ : 1,149 (VAN E.);  $D^{17}_4$ : 1,1396 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 390).  $n^{20}_D$ : 1,44561;  $n^{20}_D$ : 1,44859;  $n^{20}_D$ : 1,46249 (B.).

**N-Nitro-N-butyl-carbamidsäure-äthylester**  $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Nitrieren von Butylcarbamidsäureäthylester (VAN ERP, R. 14, 22). — Erstarrt nicht bei -70° (VAN E.).  $D^{15}_4$ : 1,1055 (VAN E.);  $D^{17}_4$ : 1,0985 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 390).  $n^{20}_D$ : 1,44256;  $n^{20}_D$ : 1,44546;  $n^{20}_D$ : 1,45887 (B.).

**2-Chlor-1-amino-butan,  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-butan,  $\beta$ -Chlor-butylamin**  $C_4H_{10}NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei 2 1/2-stdg. Erhitzen von 2 g  $\beta$ -Äthoxy-butylamin mit 20 ccm rauchender Salzsäure auf 155° (BOOKMAN, B. 28, 3113). — Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Crotylamin  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . —  $2 C_4H_{10}NCl + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Bis- $[\beta$ -chlor-butyl]-amin**  $C_8H_{17}NCl_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2)_2NH$ . B. Bei 2 1/2-stdg. Erhitzen von 5 g Bis- $[\beta$ -äthoxy-butyl]-amin mit 25 ccm rauchender Salzsäure auf 155° (BOOKMAN, B. 28, 3117). —  $C_8H_{17}NCl_2 + HCl + AuCl_3$ . Rötlichgelbe Nadeln. F: 170–171°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**3-Chlor-1-amino-butan,  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -amino-butan,  $\gamma$ -Chlor-butylamin**  $C_4H_{10}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Man tröpfelt unter Kühlung  $\gamma$ -Äthoxy-butylamin in rauchende Salzsäure (D: 1,19) und erhitzt dann 2 Stunden auf 150° (BOOKMAN, B. 28, 3120; LUCHMANN, B. 29, 1427). — Öl. — Die Einw. von Schwefelkohlenstoff und Natronlauge liefert

2-Mercapto-6-methyl-penthiiazolin  $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot S \\ | \\ CH_2 \cdot N = \dots C \cdot SH \end{array}$  (Syst. No. 4271) (L.). Mit alkoh.

Kalilauge entsteht bei 180° ein Aminobuten (S. 221, No. 3) (L.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_4H_{10}NCl + 2 HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Blättchen (aus heißem Wasser). F: 212° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.).

**4-Chlor-1-amino-butan,  $\delta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-butan,  $\delta$ -Chlor-butylamin**  $C_4H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Beim 4-stdg. Erhitzen von salzsaurem  $\delta$ -Phenoxy-butylamin mit 3 Tln. Salzsäure (D: 1,19) auf 180–185° (GABRIEL, B. 24, 3232). Aus  $\delta$ -[p-Tolyloxy]-butylamin durch 10-stdg. Erhitzen mit der 3-fachen Menge Salzsäure auf 100° (SCHLINCK, B. 32, 951). Aus N-Benzoyl- $\delta$ -chlor-butylamin durch konz. Salzsäure bei 120° (v. BRAUN, BESCHKE, B. 39, 4123). — Die freie Base liefert beim Erwärmen mit Kalilauge Pyrrolidin (G.; vgl. SCH.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_4H_{10}NCl + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangegelber kristallinischer Niederschlag (G.).

**2-Brom-1-amino-butan,  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -amino-butan,  $\beta$ -Brom-butylamin**  $C_4H_{10}NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch 3–4-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Oxy-butylamin mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (KOLSHORN, B. 37, 2481). Bei 3 1/2-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Äthoxy-butylamin mit 3–4 Tln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 145° (BOOKMAN, B. 28, 3115). — Beim Schütteln des Hydrobromids mit Benzoylchlorid und Kalilauge entsteht N- $[\beta$ -Brom-butyl]-benzamid  $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , das beim Destillieren

mit Kalilauge 5-Äthyl-2-phenyl-oxazolin  $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot CH \cdot O \cdot C \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 - N \end{array}$  (Syst. No. 4195) liefert (B.).

Mit  $CS_2$  und Kalilauge entsteht 2-Mercapto-5-äthyl-thiazolin  $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot CH \cdot S \cdot C \cdot SH \\ | \\ CH_2 = N \end{array}$  (Syst. No. 4271) (B.). — Hydrobromid. Sehr hygroskopische Tafeln. Sintert bei 131°, schmilzt bei ca. 142° (K.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**4-Brom-1-amino-butan,  $\delta$ -Brom- $\alpha$ -amino-butan,  $\delta$ -Brom-butylamin**  $C_4H_{10}NBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei 4–5-stdg. Erhitzen von 6 g bromwasserstoffsäurem  $\delta$ -Phenoxy-butylamin mit 20 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° (BLANK, B. 25, 3044). Aus salzsaurem  $\delta$ -Phenoxy-butylamin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,82) unter Druck bei 100° (v. BRAUN, BESCHKE, B. 39, 4121). — Liefert beim Erwärmen mit Alkali Pyrrolidin (BL.; v. BR., BR.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**4-Jod-1-amino-butan,  $\delta$ -Jod- $\alpha$ -amino-butan,  $\delta$ -Jod-butylamin**  $C_4H_{10}NI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von  $\delta$ -Phenoxy-butylamin



mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (GABRIEL, B. 42, 1254 Anm.). — Das Hydrojodid gibt in wäbr. Lösung beim Übersättigen mit Alkali und nachfolgender Destillation Pyrrolidin. —  $C_4H_{10}NI + HI$ . Krystalle (aus Essigester). F: 107°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**2. 2-Amino-butan,  $\beta$ -Amino-butan, [Methyläthylcarbin]-amin, sek. Normalbutylamin, sek. Butylamin**  $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ .

a) **Rechtsdrehendes sek. Butylamin, d-sek.-Butylamin**  $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Durch Spalten des inakt. Amins mit d-Weinsäure; das saure d-Tartrat des d-sek.-Butylamins krystallisiert zuerst aus (THOMÉ, B. 36, 582). — Darst. Aus (natürlichem) d-sek.-Butylsenfö (Löffelkrautöl) durch Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure in alkoh.-wäbr. Lösung (GADAMER, Ar. 237, 99; 239, 292). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 63°;  $D_4^{20}$ : 0,724 (T.); D: 0,7393 (G.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +0,42° (G.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +7,44° (T.);  $[\alpha]_D^{30}$ : +4,06° in 5,2196%iger wäbr. Lösung (G.). — Hydrochlorid. Nadeln. Hygroscopisch (G.). Löslich in Wasser und Alkohol (T.).  $[\alpha]_D^{20}$ : -1,13° (4,209 g in Wasser zu 30 ccm gelöst) (T.), -2,05° in 7,285%iger wäbr. Lösung (G.). — Saures d-Tartrat  $C_4H_{11}N + C_4H_6O_6 + H_2O$ . Prismatische Krystalle (aus Wasser) (T.). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Prismen. F: 204–210° (G.).

**N-[d-sek.-Butyl]-harnstoff**  $C_5H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus schwefelsaurem d-sek.-Butylamin und Kaliumcyanat (URBAN, Ar. 242, 70). — Nadeln. F: 166°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +24,1° (in  $n/8$ -alkoh. Lösung), +27,57° (in  $n/32$ -Chloroform-Lösung).

**N-Äthyl-N'-[d-sek.-butyl]-harnstoff**  $C_6H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Durch Entschwefeln des N-Äthyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoffs mit  $HgO$  (URBAN, Ar. 242, 70). — Nadeln. F: 92°.

**N-Propyl-N'-[d-sek.-butyl]-harnstoff**  $C_7H_{17}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Analog der entsprechenden Äthyl-Verbindung (s. o.) (U., Ar. 242, 70). — Krystalle. F: 80°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +23,26° (in  $n/8$ -alkoh. Lösung), +22,3° (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung).

**N-Isopropyl-N'-[d-sek.-butyl]-harnstoff**  $C_7H_{17}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$ . Nadeln. F: 134°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +21,74° (in  $n/8$ -alkoh. Lösung), +20,98° (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung) (U., Ar. 242, 70).

**N-Butyl-N'-[d-sek.-butyl]-harnstoff**  $C_8H_{19}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Entschwefeln des N-Butyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoffs mit  $AgNO_3$  (U., Ar. 242, 70). — Nadeln. F: 47°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +18,81° (in  $n/8$ -alkoh. oder Chloroform-Lösung).

**N,N'-Di-[d-sek.-butyl]-harnstoff**  $C_8H_{19}ON_2 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CO$ . B. Durch Einw. von  $HgO$  auf N,N'-Di-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff (GADAMER, Ar. 239, 294). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (G.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +39,71° (0,6170 g in 24,9158 ccm absol.-alkoh. Lösung) (G.), +41,34° (in  $n/8$ -alkoh. Lösung), +39,25° (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung) (URBAN, Ar. 242, 77).

**N-[d-sek.-Butyl]-thioharnstoff**  $C_5H_{11}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von Ammoniak auf d-sek.-Butylsenfö (A. W. HOFMANN, B. 2, 102; 7, 510; GADAMER, Ar. 237, 97; URBAN, Ar. 242, 58). — Monokline (SCHWANTKE, Ar. 237, 98) Krystalle. F: 136–137° (G.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 104,1 Tln. Wasser (G.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +33,97° (in gesättigter wäbr. Lösung) (G.);  $[\alpha]_D^{20}$ : +22,77° (in 3,568%iger Lösung in 94%igem Alkohol) (G.), +22,09° (in  $n/8$ -alkoh. Lösung), +25,65° (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung) (U.).

**N-Methyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_6H_{13}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus d-sek.-Butylsenfö und Methylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, Ar. 242, 59). — Prismatische Krystalle. F: 84°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +30,49° (in  $n/8$ -alkoh. Lösung), +29,54° (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung).

**N,N-Dimethyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_7H_{15}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus d-sek.-Butylsenfö und Dimethylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (U., Ar. 242, 59). — Krystalle. F: 54°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +67,39° (in  $n/8$ -alkoh. Lösung), +45,3° (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung).

**N-Äthyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_7H_{15}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus d-sek.-Butylsenfö und Äthylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (U., Ar. 242, 59). — Nadeln. F: 67°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +25,06° (in  $n/8$ -alkoh. oder Chloroform-Lösung).

**N,N-Diäthyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_8H_{17}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus d-sek.-Butylsenfö und Diäthylamin (U., Ar. 242, 61). — Nadeln. F: 60–60,5°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +35,05° (in  $n/8$ -alkoh. Lösung), +27,51° (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung).

**N-Propyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_8H_{18}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus d-sek.-Butylsenföl und Propylamin (U., Ar. 242, 60). — Blättchen. F: 53°.  $[\alpha]_D^{20} + 22,296^\circ$  (in  $n/8$ -alkoh. Lösung),  $+ 23,755^\circ$  (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung).

**N-Isopropyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_8H_{18}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus d-sek.-Butylsenföl und Isopropylamin (U., Ar. 242, 60). — Nadeln. F: 112–112,5°.  $[\alpha]_D^{20} + 21,12^\circ$  (in  $n/8$ -alkoh. Lösung),  $+ 19,85^\circ$  (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung).

**N-Butyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_9H_{20}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus d-sek.-Butylsenföl und Butylamin (U., Ar. 242, 60). — Krystalle. F: 32° (unscharf).  $[\alpha]_D^{20} + 19,54^\circ$  (in  $n/8$ -alkoh. oder Chloroform-Lösung).

**N,N'-Di-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_8H_{20}N_2S = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CS$ . B. Durch 8–10-stdg. Erhitzen von d-sek.-Butylsenföl mit Wasser auf 200°, neben sek. Butylamin (GADAMER, Ar. 237, 99, 103; vgl. URBAN, Ar. 242, 56). Aus d-sek.-Butylsenföl und d-sek.-Butylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (U., Ar. 242, 58, 74). — Prismen. F: 108° bis 110° (G.).  $[\alpha]_D^{20} + 41^\circ$  in 94%igem Alkohol ( $p = 3,3187$ ) (G.);  $[\alpha]_D^{20} + 39,09^\circ$  (in  $n/8$ -alkoh. Lösung),  $+ 36,75^\circ$  (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung) (U.).

**d-sek.-Butylisothiocyanat, d-sek.-Butylsenföl**  $C_5H_9NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N : CS$ . I. Als Glykosid: im Kraut von Cochlearia officinalis L. (Löffelkraut) (GADAMER, Ar. 237, 94); daher im ätherischen Öle der Pflanze enthalten (A. W. HOFMANN, B. 2, 102; 7, 508); in den Samen von Cochlearia officinalis L. (URBAN, Ar. 241, 691); im Kraut von Cardamine amara L. (FEIST, C. 1905 II, 1430; vgl. KUNTZE, Ar. 245, 657). — B. Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf in Alkohol gelöstes d-sek.-Butylamin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit einer wäBr. Quecksilberchloridlösung (G., Ar. 239, 293; THOMÉ, B. 36, 584). — Darst. Zerschnittenes trockenes Löffelkraut (Cochlearia off.) ohne Blüten wird mit  $1/8$  seines Gewichts weißen gepulverten Senfmehls und mit Wasser zu einem Brei angerührt, eine Nacht stehen gelassen und am anderen Morgen aus einer verzinnten Blase destilliert; das so erhaltene „Löffelkrautöl“ besteht fast ganz aus d-sek.-Butylsenföl und enthält daneben vielleicht etwas d-Limonen (G., Ar. 237, 94). — Flüssig. Kp: 159–163° (A. W. H., B. 7, 509), 159° (T.).  $D_4^{20} 0,943$  (T.).  $[\alpha]_D^{20} + 61,88^\circ$  (T.),  $+ 61,36^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20}$  in 5,416%iger Lösung in 94%igem Alkohol:  $+ 66,22^\circ$  (G., Ar. 239, 293).

b) **Links-drehendes sek. Butylamin, l-sek.-Butylamin**  $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Durch Spalten des inakt. Amins mit d-Weinsäure; das saure d-Tartrat des d-sek.-Butylamins krystallisiert zuerst aus; man macht aus der Mutterlauge desselben die Base frei und behandelt sie mit l-Weinsäure, worauf das saure l-Tartrat des l-sek.-Butylamins auskrystallisiert (THOMÉ, B. 36, 583). — Flüssig. Kp: 63°.  $D_4^{20} 0,725$ .  $[\alpha]_D^{20} - 7,40^\circ$ . — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.  $[\alpha]_D^{20} + 1,12^\circ$  (4,053 g in Wasser zu 30 ccm gelöst). — Saures l-Tartrat. Krystalle.

**l-sek.-Butylisothiocyanat, l-sek.-Butylsenföl**  $C_5H_9NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N : CS$ . B. Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf l-sek.-Butylamin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit  $HgCl_2$ -Lösung (THOMÉ, B. 36, 584). — Flüssig. Kp: 159°.  $D_4^{20} 0,942$ .  $[\alpha]_D^{20} - 61,80^\circ$ .

c) **Inaktives sek. Butylamin, dl-sek.-Butylamin**  $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Aus sek. Butyljodid (Bd. I, S. 123) mit  $NH_3$  (A. W. HOFMANN, B. 7, 513). Aus sek. Butyljodid durch Behandlung mit Silbercyanat und Destillation des Reaktionsproduktes mit Kali (A. W. H.). Durch Reduktion von Methyläthylketoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zwischen 150–200° oder in Gegenwart von Kupfer über 200°, neben dl-sek.-butyl-amin (MAILHE, C. r. 141, 114; Bl. [3] 33, 964; SABATIER, M., A. ch. [8] 16, 104). Durch Reduktion von Methyläthylketoxim mit Natrium und Alkohol (FREYLOH, A. ch. [8] 15, 285). Aus dl-sek.-Butylsenföl mit konz. Schwefelsäure (REYMAN, B. 7, 1289). — Flüssig. Erstarrt nicht bei  $-72^\circ$  (PICKERING, Soc. 63, 176).  $Kp_{760} 63^\circ$  (MA.),  $Kp_{760} 62,3$ – $62,5^\circ$  (VAN ERP, R. 14, 15).  $D_4^{15} 0,7285$  (VAN E.);  $D_4^{15} 0,7271$  (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214);  $D_4^{20} 0,718$  (MENSCHUTKIN, Zh. 29, 454; C. 1898 I, 702).  $n_D^{20} 1,39280$ ;  $n_D^{15} 1,39501$ ;  $n_D^{15.7} 1,40453$  (B.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 712 Cal., bei konstantem Vol.: 710,7 Cal. (LEMOULT, C. r. 143, 747; A. ch. [8] 10, 405). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $4,4 \times 10^{-4}$  (BREDIG, Ph. Ch. 13, 296). — Geschwindigkeit der Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, A. 345, 268; vgl. V., A. 345, 258. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln (MA.). — Carbonat. Zer-

fließliche Nadeln (MA.). —  $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.).

**Äthyl-dl-sek.-butylamin**  $C_6H_{15}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Reduktion von Äthyl-dl-sek.-butyl-hydroxylamin ( $C_6H_{15}O$ ) ( $C_6H_{15}N \cdot OH$ ) mit Zinn und Salzsäure, Zink und Schwefelsäure (BEWAD, *Ze.* 32, 466; *J. pr.* [2] 63, 197) oder Zink und Salzsäure (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* 34, 2504). —  $Kp_{745}$ : 97–98°;  $D_4^{20}$ : 0,7531;  $D_4^{25}$ : 0,7358 (B.). —  $C_6H_{15}N + HCl$ . *F.*: 118–120° (B.). —  $C_6H_{15}N + HBr$ . *F.*: 115–118° (B.). —  $C_6H_{15}N + HI$ . *F.*: 73–75°. Sehr hygroskopisch (B.). — Chloraurat. Hygroskopische gelbe Kryställchen. *F.*: 118–120° (B.). —  $2 C_6H_{15}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Blättchen. *F.*: 118–120°. In Wasser und Alkohol leicht löslich (B.).

**Di-[dl-sek.-butyl]-amin**  $C_8H_{19}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Als Hauptprodukt der Reduktion von Methyläthylketoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zwischen 150° und 200° oder in Gegenwart von Kupfer über 200°, neben dl-sek.-Butylamin (MAILHE, *C. r.* 141, 114; *Bl.* [3] 33, 964; SABATIER, M., *A. ch.* [8] 16, 104). — Flüssigkeit von nicht unangenehmem Laubgeruch.  $Kp_{750}$ : 132°.  $D_4^{20}$ : 0,7833. Leicht löslich in Wasser. —  $C_8H_{19}N + HCl$ . Zerfließlich. — Oxalat. *F.*: 104°.

**Oxalsäure-mono-[dl-sek.-butylamid]**, **N-[dl-sek.-Butyl]-oxamidsäure**  $C_6H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von dl-sek.-Butylamin mit Oxalsäure auf 180° (URBAN, *A.* 242, 55). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 88–89°.

**Kohlensäure-methylester-dl-sek.-butylamid**, **N-[dl-sek.-Butyl]-carbamidsäure-methylester**, **N-[dl-sek.-Butyl]-urethylan**  $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dl-sek.-Butylamin und Chlorameisensäuremethylester mit Kalilauge bei 0° (VAN ERP, *R.* 14, 18). — Erstarrt nicht bei –70° (VAN E.).  $Kp_{16}$ : 83°;  $D_4^{15}$ : 0,972 (VAN E.);  $D_4^{20}$ : 0,9651 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n_D^{20}$ : 1,42380;  $n_D^{25}$ : 1,42625;  $n_D^{30}$ : 1,43616 (B.).

**Kohlensäure-äthylester-dl-sek.-butylamid**, **N-[dl-sek.-Butyl]-carbamidsäure-äthylester**, **N-[dl-sek.-Butyl]-urethan**  $C_9H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dl-sek.-Butylamin und Chlorameisensäureäthylester (VAN ERP, *R.* 14, 19; DIXON, *Soc.* 67, 561). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei –14° bis –13° (VAN E.).  $Kp$ : 193° bis 195° (DIXON, *Soc.* 67, 561);  $Kp_{15}$ : 89,8°;  $D_4^{15}$ : 0,9495 (VAN E.);  $D_4^{20}$ : 0,9404 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n_D^{20}$ : 1,42430;  $n_D^{25}$ : 1,42666;  $n_D^{30}$ : 1,43652 (B.).

**N-[dl-sek.-Butyl]-harnstoff**  $C_6H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem dl-sek.-Butylamin mit Kaliumcyanat (DIXON, *Soc.* 67, 560). — Prismen (aus Aceton). *F.*: 169–170°.

**N-[d-sek.-Butyl]-N'-[dl-sek.-butyl]-harnstoff**  $C_8H_{19}ON_2 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Entschwefeln des N-[d-sek.-Butyl]-N'-[dl-sek.-butyl]-thioharnstoffs mit  $AgNO_3$  (URBAN, *Ar.* 242, 71). — Krystalle. *F.*: 132°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +24,62° (in  $n/8$ -alkoh. Lösung), +17,88° (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung).

**N,N'-Di-[dl-sek.-butyl]-harnstoff**  $C_8H_{19}ON_2 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2 \cdot CO$ . *B.* Aus dl-sek.-Butyl-carbamidsäure-äthylester bei 3-stdg. Erhitzen mit dl-sek.-Butylamin auf 210–240° (DIXON, *Soc.* 67, 561). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 137–138°.

**N-[dl-sek.-Butyl]-thioharnstoff**  $C_6H_{13}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus dl-sek.-Butylsenföf durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* 7, 513) oder durch Behandlung mit alkoh. Ammoniak (DIXON, *Soc.* 67, 559). — Krystalle. *F.*: 133° (A. W. H.), 127,5–128,5° (D.).

**N-Methyl-N'-[dl-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_7H_{15}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von Methylsenföf mit dl-sek.-Butylamin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* 63, 321). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 79–80°.

**N-Äthyl-N'-[dl-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_7H_{15}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Äthylsenföf mit dl-sek.-Butylamin (DIXON, *Soc.* 63, 322). — Krystalle. *F.*: 57–58°.

**N-[d-sek.-Butyl]-N'-[dl-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_8H_{19}N_2S = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2 \cdot CS$ . *B.* Durch Einw. von dl-sek.-Butylamin auf d-sek.-Butylsenföf in alkoh. Lösung (GADAMER, *Ar.* 237, 101; URBAN, *Ar.* 242, 58). — Prismen. *F.*: 102–102,5° (G.), 113° (U.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +18,53° in 94 %igem Alkohol ( $p = 3,3187$ ) (G.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +16,57° (in  $n/8$ -alkoh. Lösung), +17,24° (in  $n/8$ -Chloroform-Lösung).

**N,N'-Di-[dl-sek.-butyl]-thioharnstoff**  $C_8H_{19}N_2S = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2 \cdot CS$ . *B.* Aus dl-sek.-Butylsenföf und dl-sek.-Butylamin durch Kochen in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* 63, 320). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 100–101°.

**dl-sek.-Butylisothiocyanat**, **dl-sek.-Butylsenföf**  $C_4H_9NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N \cdot CS$ . *B.* Aus dl-sek.-Butylamin durch Behandlung mit  $CS_2$  und darauf mit  $HgCl_2$  (A. W. HOFMANN, *B.* 7, 513; *Dr.*, *Soc.* 63, 321). — Flüssig.  $Kp$ : 159,5°;  $D_4^{15}$ : 0,944 (H.).

**Schwefelsäure-mono- $\alpha$ -[äthyl-dl-sek.-butyl-amid], Äthyl-dl-sek.-butylamin-N-sulfonsäure, N-Äthyl-N-[dl-sek.-butyl]-sulfamidsäure**  $C_6H_{15}O_3NS=CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(SO_3H) \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von  $SO_2$  in eine Benzollösung des Äthyl-dl-sek.-butylhydroxylamins  $(C_2H_5)(C_4H_9)N \cdot OH$  (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, B. 34, 2504). — Amorph. F: 89–93°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, schwer in Äther; unlöslich in Ligroin. — Bariumsalz. In Wasser leicht löslich.

**Salpetrigsäure-äthyl-[dl-sek.-butyl]-amid, N-Nitroso-äthyl-dl-sek.-butylamin, Äthyl-[dl-sek.-butyl]-nitrosamin**  $C_6H_{14}ON_2=CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ . B. Durch Nitrosierung von Äthyl-dl-sek.-butylamin (BEWAD, Zt. 32, 469; J. pr. [2] 63, 198). — Öl.  $Kp_{760}$ : 202–203° (Zers.);  $Kp_{15-16}$ : 87–88°.

**Salpetersäure-[dl-sek.-butyl]-amid, N-Nitro-dl-sek.-butylamin**  $C_4H_{10}O_2N_2=CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot NO_2$  s. sek. Butylnitramin, Syst. No. 395.

**N-Nitro-N-[dl-sek.-butyl]-carbamidsäure-methylester**  $C_6H_{12}O_4N_2=CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Nitrieren von dl-sek.-Butyl-carbamidsäure-methylester (VAN ERP, R. 14, 23). — Erstarrt nicht bei  $-70^\circ$  (VAN E.).  $D^{15}$ : 1,1355 (VAN E.);  $D^{25}$ : 1,1248 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 390).  $n_D^{25}$ : 1,43879;  $n_D^{35}$ : 1,44167;  $n_D^{45}$ : 1,45532 (B.).

**N-Nitro-N-[dl-sek.-butyl]-carbamidsäure-äthylester**  $C_7H_{14}O_4N_2=CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Nitrieren von dl-sek.-Butyl-carbamidsäure-äthylester (VAN ERP, R. 14, 24). — Erstarrt nicht bei  $-70^\circ$  (VAN E.).  $D^{15}$ : 1,094 (VAN E.);  $D^{16}$ : 1,0861 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 390).  $n_D^{25}$ : 1,43685;  $n_D^{35}$ : 1,43972;  $n_D^{45}$ : 1,45287 (B.).

**3-Brom-2-amino-butan,  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -amino-butan**  $C_4H_{10}NBr=CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Durch 8-stdg. Erhitzen von 3-Amino-butanol-(2) mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  (STRAUSS, B. 33, 2828). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**3. 1-Amino-2-methyl-propan,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl-propan, Isobutylamin**  $C_4H_{11}N=(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen von Isobutylchlorid mit wäbr. oder wäbr.-alkoh. Ammoniak unter Druck, neben Di- und Triisobutylamin (H. MALBOT, C. r. 104, 63; A. ch. [6] 13, 493, 557; Bl. [3] 4, 693; BERG, A. ch. [7] 3, 301). Aus Isobutylbromid mit alkoh. Ammoniak bei  $150^\circ$ , neben Di- und Triisobutylamin (A. W. HOFMANN, REIMER, B. 3, 756; vgl. LADENBURG, B. 12, 949). Aus Isobutyljodid und  $NH_3$  (A. W. HOFMANN, RÖMER, B. 7, 511; vgl. H. MAL., A. ch. [6] 13, 499). Aus Isobutylalkohol und Zinkchlorid-Ammoniak bei  $260-280^\circ$ , neben Di- und Triisobutylamin (MERZ, GASTBOWSKI, B. 17, 623). Aus isobutylschwefelsaurem Kalium durch Destillation mit Kaliumcyanat und Kochen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (WURTZ, A. 85, 199; 93, 124; A. ch. [3] 42, 164; LINNEMANN, A. 162, 23). Aus Isobutylurethan, erhalten durch Kochen einer äther. Lösung von Isovalerazid mit über Kalk destilliertem Alkohol, durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $150^\circ$  (CURTIUS, HILLE, J. pr. [2] 64, 417). Aus N,N'-Diisobutylharnstoff, erhalten durch Kochen einer äther. Lösung von Isovalerazid mit 50%igem Alkohol, durch konz. Salzsäure bei  $150^\circ$  (CU., Hr., J. pr. [2] 64, 403, 417). Aus Isovaleramid, Brom und Alkalilauge, neben N-Isobutyl-N'-isovaleryl-harnstoff (A. W. HOFMANN, B. 15, 769). — Darst. Man erhitzt Isobutylchlorid mit 10 Mol.-Gew. Ammoniak in wäbr. Lösung unter Druck (H. MAL., Bl. [3] 4, 694, 697). Man erhitzt ein äquivalentes Gemisch von Isobutylchlorid und wäbr.-alkoh. Ammoniak 10 Stunden auf ca.  $110-115^\circ$ , filtriert das ausgeschiedene Ammoniumsalz ab, sättigt mit Salzsäure, destilliert das unangegriffene Isobutylchlorid und den Alkohol ab, konzentriert stark, filtriert, macht mit Kali die Amine frei und unterwirft sie der fraktionierten Destillation, wobei zuerst hauptsächlich Isobutylamin übergeht; das rohe, durch ein gleiches Vol. Wasser verdünnte Isobutylamin führt man durch Oxalsäure-diäthylester in N,N'-Diisobutyl-oxamid über, das aus Alkohol umkristallisiert und dann mit siedender alkoh. Kalilauge verseift wird (BERG, A. ch. [7] 3, 301; vgl. A. W. HO., REI., B. 3, 756; H. MAL., C. r. 104, 228; A. ch. [6] 13, 530). Über Trennung von Diisobutylamin s. S. 166.

Flüssig. Erstarrt nicht bei  $-77^\circ$  (PICKERING, Soc. 63, 174).  $Kp_{760}$ : 66,2–66,7° (VAN ERP, R. 14, 15);  $Kp_{755}$ : 67,7° (R. SCHIFF, B. 19, 565);  $Kp$ : 68–69° (PERKIN, Soc. 55, 694).  $D$ : 0,7464;  $D^{15}$ : 0,7408;  $D^{16}$ : 0,7363;  $D^{20}$ : 0,7322;  $D^{25}$ : 0,7283 (PE.);  $D^{15}$ : 0,7345 (VAN E.);  $D^{17}$ : 0,7359 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214);  $D^{20}$ : 0,6865 (R. SCH.). Mit Wasser in allen Verhältnissen unter Erwärmung mischbar (LINNEMANN, A. 162, 24). Lösungswärme des gasförmigen Isobutylamins: BONNEFOI, A. ch. [7] 23, 377. Löst sich in Wasser und in Alkohol unter Kontraktion (PERKIN).  $n_D^{25}$ : 1,39664;  $n_D^{35}$ : 1,39878;  $n_D^{45}$ : 1,40829 (BRÜHL). Verdampfungswärme des Isobutylamins: BONNEFOI. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Isobutylamin bei konstantem Druck: 714,1 Cal. bei konstantem Vol.: 712,8 Cal. (LEMOULT, C. r. 143, 747; A. ch. [8] 10,

406), für gasförmiges Isobutylamin bei konstantem Druck: 725,36 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Spezifische Wärme des flüssigen Isobutylamins: BONNEFOI. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 55, 748. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,1 \times 10^{-4}$  (BREIDIG, *Ph. Ch.* 13, 295; DALLE, *C.* 1902 I, 913; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 361). Dielekt.-Konst.: SOHLUNDT, *C.* 1902 I, 3. Elektrocapillare Funktion: GOUV, *A. ch.* [8] 9, 95. — Geschwindigkeit der Oxydation von Isobutylamin mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 268; vgl. Vo., *A.* 345, 257, 258. Isobutylamin liefert bei der Einw. von salpetriger Säure 75% Trimethylcarbinol und 25% Isobutylalkohol (HENRY, *C. r.* 145, 899; vgl. LINNEMANN, *A.* 162, 24). Einw. von Isobutyljodid auf Isobutylamin in der Kälte: RUDNEW, *J. pr.* [2] 46, 312. — Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 29, 974.

Hydrat des Isobutylamins  $C_4H_9N + H_2O$ . Flüssigkeit.  $D_{20}^{20}$ : 0,7566. Mischbar mit Wasser (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 27, 460).

Caesiumisobutylamid  $C_4H_9NCs = C_4H_9 \cdot NHCs$ . *B.* Aus Isobutylamin und Caesium (RENGADE, *C. r.* 141, 196; *A. ch.* [8] 11, 402). — Weiße Nadeln. Bräunt sich an der Luft, manchmal unter Entzündung. Zersetzt sich bei 110°. Sehr leicht löslich in Isobutylamin. Wasser zersetzt in Isobutylamin und  $CaOH$ .

Salze des Isobutylamins  $C_4H_9N + HCl$ . Zerfließliche Krystalle (WURTZ, *A. ch.* [3] 42, 166; *A.* 98, 125).  $F$ : 160° (LINNEMANN, *A.* 162, 24). 1 Tl. löst sich in 0,73 Tln. Wasser bei 15° (Li.). Leicht löslich in Alkohol (Li.). — Uranat. Hellorangefarbener Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 221). — Neutrales Oxalat  $2C_4H_9N + C_2H_2O_4$ . Tafeln (H. MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 537). — Saures Oxalat  $C_4H_9N + C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln (H. MAL.). —  $2C_4H_9N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Tafeln (WURTZ). —  $2C_4H_9N + 2HCl + RuCl_4$ . Tief dunkelgrüne Blättchen (GUTBIER, ZWICKER, *B.* 40, 694). —  $2C_4H_9N + 2HBr + RuBr_4$ . Blauschwarze Nadeln (Gu., Z.). —  $2C_4H_9N + PdCl_2 = Pd(C_4H_9N)_2Cl_2$ . Hellgelbe Krystalle (Gu., KRELL, *B.* 39, 1297). —  $4C_4H_9N + 2PdCl_2 = Pd(C_4H_9N)_4Cl_2 + PdCl_2$ . Rosenrote Nadelchen (Gu., K., *B.* 39, 1295). —  $2C_4H_9N + 2HCl + PdCl_2$ . Braune Blättchen (Gu., K., *B.* 39, 1299). —  $2C_4H_9N + PdBr_2 = Pd(C_4H_9N)_2Br_2$ . Dunkelgelbe Krystalle (Gu., K., *B.* 39, 1297). —  $4C_4H_9N + 2PdBr_2 = Pd(C_4H_9N)_4Br_2 + PdBr_2$ . Rosenrote Nadeln (Gu., K., *B.* 39, 1295). —  $2C_4H_9N + 2HBr + PdBr_2$ . Rotbraune Blättchen (Gu., K., *B.* 39, 1299). —  $2C_4H_9N + PdI_2 = Pd(C_4H_9N)_2I_2$ . Braungelbe Krystalle (Gu., K., *B.* 39, 1297). —  $2C_4H_9N + 2HCl + PdCl_4$ . Braunglänzende Blättchen (Gu., WÖRNLE, *B.* 39, 4139). —  $2C_4H_9N + 2HBr + PdBr_4$ . Blauschwarze Nadeln (Gu., WOE.). —  $2C_4H_9N + 2HCl + IrCl_4$ . Braunrote, sechseckig umgrenzte Täfelchen (aus 10% iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (Gu., LINDNER, *Ph. Ch.* 69, 311; Gu., RIESS, *B.* 42, 4773). —  $2C_4H_9N + 2HBr + IrBr_4$ . Dunkelblauschwarze, anscheinend monokline (LENK, *B.* 42, 4771, 4776) Platten, Spieße und Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure. Empfindlich gegen Belichtung (Gu., RIESS, *B.* 42, 4776). —  $2C_4H_9N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle (WURTZ, *A. ch.* [3] 42, 167; *A.* 98, 126; LINNEMANN, *A.* 162, 24). Zersetzt sich gegen 225° (HUCHT, *B.* 25, 813), 210° (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] 64, 417). —  $2C_4H_9N + 2HBr + PtBr_4$ . Rubinrote monokline (LENK, *B.* 42, 4245) Prismen. Beginnt bei 264° zu erweichen.  $F$ : 266° (Gu., BAURIEDER, *B.* 42, 4248).

Methylisobutylamin  $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Man trägt allmählich unter Kühlung in 30 g 33% iger Methylaminlösung 23 g Isobutyraldehyd ein und versetzt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Natronlauge; man löst je 20 g des ausgeschiedenen und mit festem Ätzkali getrockneten Öles in 200 g absol. Alkohol und trägt 35 g Natrium in die zum Sieden erhitzte Lösung ein (STOERMER, v. LEPEL, *B.* 29, 2115). — Fischartig riechende, hygroskopische, brennbare Flüssigkeit.  $Kp$ : 76–78°.  $D_{20}^{20}$ : 0,7222. —  $C_5H_{13}N + HCl$ . Blättchen.  $F$ : 177° bis 179°. Löslich in Wasser, Chloroform, heißem Benzol und Alkohol; unlöslich in Äther. —  $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ . Rote Prismen.  $F$ : 192°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Trimethylisobutylammoniumhydroxyd  $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Chlorid bzw. Jodid entsteht aus Isobutylchlorid (COLLIE, SCRYVER, *Soc.* 57, 774) bzw. Isobutyljodid (H. MALBOT, A. MALBOT, *Bl.* [3] 6, 710) und Trimethylamin. — Sowohl die freie Base wie das Chlorid zerfallen beim Erhitzen unter Bildung von Dimethylisobutylamin (C., SCH.), —  $2C_5H_{13}N \cdot Cl + PtCl_4$  (C., SCH.; H. M., A. M.).

Äthylisobutylamin  $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Schwefelsäurechlorhydrin auf p-Toluolsulfonsäure-äthylisobutylamid (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* 32, 562). — Öl.  $Kp$ : 98° (M., v. D.-H.). — Hydrochlorid. Luftbeständige Kry-

stalle. F: 209° (geringe Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (M., v. D.-H.). —  $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rotgelbe, ditetragonal-bipyramidale (RIES, Z. Kr. 36, 343; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 514) Krystalle. F: 201° (Zers.) (M., v. D.-H.).  $D^{20}_D$ : 1,804 (LE BEL, C. r. 125, 353). Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (M., v. D.-H.). —  $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PtBr}_4$ . Ditetragonal-bipyramidale (R.) Krystalle. D: 2,440 (R.).

**Methyläthylisobutylamin**  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch mehr-tägiges Kochen von Äthylisobutylamin-Lösungen mit methylschwefelsaurem Kalium (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, B. 32, 562). — Kp: 105° (M., v. D.-H.). —  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} + \text{HI}$ . Krystalle (aus Aceton). F: 132° (E. WEDEKIND, Ö. WEDEKIND, B. 41, 461). —  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . F: 99°. Schwer löslich in Wasser (M., v. D.-H.). —  $2\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . F: 197° (Zers.). Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M., v. D.-H.).

**Propylisobutylamin**  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Isobutylamin und Propyljodid (LE BEL, C. r. 120, 549). Durch Spaltung von p-Toluolsulfonsäure-propylisobutylamid mit Schwefelsäurechlorhydrin (MARCKWALD, B. 32, 3509). Durch Reduktion einer alkoh. Lösung von Isobutylpropargylamin  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$  (Syst. No. 339) mit Natrium (PAAL, HEUFEL, B. 24, 3048). — Flüssig. Riecht zugleich basisch und nach Fuselöl (M.).  $Kp_{760}$ : 123 (M.); Kp: 123–125° (P., H.), 125° (LE BEL, C. r. 120, 549). Schwer löslich in Wasser (M.). —  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N} + \text{HCl}$ . Blättchen (aus Alkohol-Äther) (P., H.). Schmilzt nach P., H. bei 135°, nach M. unter vorheriger starker Sublimation bei 275°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton (M.). — Saures Oxalat  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Nadelchen. F: 224° (P., H.). —  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Kryställchen. F: 187–188°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol (M.). —  $2\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefarbene (M.) monoklin-prismatische (RIES, Z. Kr. 36, 345) Krystalle. F: 187–188° (M.).  $D^{20}_D$ : 1,702 (LE BEL, C. r. 125, 352). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (M.).

**[ $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-propyl]-isobutylamin (?)**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NBr}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$  (?). B. Beim Eintragen von Isobutylbromallylamin  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{Br}$  in überschüssige verd. Bromwasserstoffsäure (PAAL, B. 21, 3195). —  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NBr}_2 + \text{HBr}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Liefert mit  $\text{AuCl}_3$  ein sofort in blutroten Nadeln krystallisierendes Doppelsalz.

**[ $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-propyl]-isobutylamin**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NBr}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . B. Man erhält das Hydrobromid, wenn man eine gutgekühlte eisessigsäure Lösung von 1 Mol.-Gew. Isobutylallylamin mit 1 Mol.-Gew. Brom und dann mit überschüssiger konz. Bromwasserstoffsäure versetzt (PAAL, B. 21, 3194). — Schweres Öl. Unbeständig (P.). —  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NBr}_2 + \text{HBr}$ . Nadeln (aus Wasser) (P.). F: 192° (P., HEUFEL, B. 24, 3045). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (P.). Liefert mit  $\text{AuCl}_3$  ein gelbes, zunächst öliges, rasch krystallinisch erstarrendes Doppelsalz (P.).

**Äthylpropylisobutylamin**  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Propylisobutylamin und Äthyljodid (LE BEL, C. r. 120, 549). — Kp: 140° (LE BEL). —  $2\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Ditetragonal-bipyramidale (RIES, Z. Kr. 36, 357; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 523) Krystalle. D: 1,732 (R.).

**Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyd**  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ON} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ . Die Salze existieren nach LE BEL (C. r. 112, 725; 120, 549; B. 33, 1003) in 2 verschiedenen inaktiven Formen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Form). — B. Das Jodid der  $\beta$ -Form entsteht fast ausschließlic (LE BEL) durch 20-stündiges Erhitzen von Methyläthylisobutylamin mit der berechneten Menge Propyljodid im Druckrohr auf 100° (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, B. 32, 563). Die Jodide der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form entstehen beim Erhitzen von Äthylpropylisobutylamin mit Methyljodid auf 120° (LE BEL). — Beide Modifikationen des Chlorids erlangen durch Kulturen von *Penicillium glaucum* optisches Drehungsvermögen; die Aktivierung gelingt indes beim  $\alpha$ -Chlorid viel leichter als beim  $\beta$ -Chlorid; beim  $\alpha$ -Chlorid bleibt nach der Pilzkultur die linksdrehende, beim  $\beta$ -Chlorid die rechtsdrehende Form übrig; das akt.  $\alpha$ -Chlorid wird durch Einw. von Salzsäure racemisiert, das akt.  $\beta$ -Chlorid behält hierbei seine Rechtsdrehung (LE BEL). — Inakt.  $\beta$ -Jodid  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N} \cdot \text{I}$ . Weiße Krystalle. F: 196,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , unlöslich in Äther (M., v. D.-H.). — Inakt.  $\beta$ -Goldsalz  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . F: 103°. Löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Wasser (M., v. D.-H.). — Inakt.  $\alpha$ -Platinsalz  $2\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Reguläre Oktaeder (LE BEL; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 480). — Inakt.  $\beta$ -Platinsalz  $2\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Oktaederähnliche rhombische Bipyramiden (LE BEL; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 480). F: 233° (LE BEL). 236° (Zers.) (M., v. D.-H.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M., v. D.-H.). Schwerer löslich als das  $\alpha$ -Salz (LE BEL).

**Isopropylisobutylamin**  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . —  $2\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Tetragonale Krystalle. D: 1,678 (RIES, Z. Kr. 30, 61).

**Diisobutylamin**  $C_4H_9N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2NH$ . B. Durch Erhitzen von Isobutylchlorid mit wäbr. oder wäbr.-alkoh. Ammoniak unter Druck, neben Mono- und Triisobutylamin (H. MALBOT, *C. r.* 104, 63; *A. ch.* [6] 13, 493, 557; *Bl.* [3] 4, 693; BERG, *A. ch.* [7] 3, 301). Aus Isobutylbromid und alkoh. Ammoniak bei 150°, neben Mono- und Triisobutylamin (A. W. HOFMANN, REIMER, *B.* 3, 756; LADENBURG, *B.* 12, 949). Aus Isobutylalkohol und Zinkchlorid-Ammoniak bei 260–280°, neben Mono- und Triisobutylamin (MERZ, GASTOROWSKI, *B.* 17, 623). Man trennt das Gemisch der Amine annähernd durch fraktionierte Destillation. — Trennung von Mono- und Diisobutylamin durch Überführung in isobutyl- und diisobutylloxamidsaures Calcium, von denen ersteres in Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als letzteres ist: H. MAL., *C. r.* 104, 228; *A. ch.* [6] 13, 532. Trennung des Diisobutylamins von Mono- und Triisobutylamin durch Überführung in das in Wasser und Alkohol schwer lösliche saure Oxalat des Diisobutylamins: H. MAL., *A. ch.* [6] 13, 539; BERG, Reinigung des Diisobutylamins in Form seiner Nitrosoverbindung, die man durch Erhitzen mit Salzsäure zerlegt: LAD.

Flüssig. Erstarrt bei  $-77^\circ$  (PICKERING, *Soc.* 63, 178).  $Kp_{760}$ : 140,6–140,8° (BERG, *A. ch.* [7] 3, 302);  $Kp$ : 139–140° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 55, 697), 135–137° (LADENBURG, *B.* 12, 950).  $D_4^{20}$ : 0,7577;  $D_4^{25}$ : 0,7528;  $D_4^{30}$ : 0,7491;  $D_4^{35}$ : 0,7457;  $D_4^{40}$ : 0,7425 (PE.);  $D_4^{45}$ : 0,7450 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218). In Wasser sehr wenig löslich (PICKERING).  $n_D^{20}$ : 1,40712;  $n_D^{25}$ : 1,40934;  $n_D^{30}$ : 1,41919 (BRÜHL). Verdampfungswärme: KAHLENBERG, *C.* 1901 II, 387. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1353,6 Cal., bei konstantem Vol.: 1351,2 Cal. (LEMOULT, *C. r.* 143, 748; *A. ch.* [8] 10, 415). Spezifische Wärme: KAH. Magnetische Rotation: PE., *Soc.* 55, 748. Dielektr.-Konst.: SCHLUNDT, *C.* 1902 I, 3. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4,8 \times 10^{-4}$  (BREIDIG, *Ph. Ch.* 13, 297). Neutralisationswärme: COLSON, *A. ch.* [6] 19, 412. — Geschwindigkeit der Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 271; vgl. V., *A.* 345, 257. Bindung von  $CO_2$  in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* 54, 434. — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Ph.* 54, 131.

Hydrat des Diisobutylamins  $C_4H_9N + H_2O$ . Flüssig.  $D^{20}$ : 0,7479. Sehr wenig löslich in Wasser (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 27, 461).

Salze des Diisobutylamins  $C_4H_9N + HCl$ . Blättchen (H. MALBOT, *C. r.* 104, 367; *A. ch.* [6] 13, 496). Sublimiert von 240° an und schmilzt teilweise bei 262° (H., MAL.). 1 Tl. Salz löst sich bei 15° in 1,6 Tln. Wasser, bei 14° in 1,8 Tln. gewöhnlichem Alkohol, bei 15° in 1350 Tln. Äther und in 620 Tln. siedendem Äther (H. MAL.). Absorbiert in einer Atmosphäre von trockenem Chlorwasserstoff ein zweites Mol.-Gew.  $HCl$ , dessen Dissoziationstension von der Temp. abhängig ist (COLSON, *C. r.* 124, 504). —  $C_4H_9N + HI$ . Blättchen (H. MAL., *A. ch.* [6] 13, 556). — Acetat  $C_4H_9N + C_2H_3O_2$ . Krystalle.  $F$ : 86° (ZOPPELLARI, *G.* 26 I, 258). — Saures Oxalat  $C_4H_9N + C_2H_2O_4$ . Tafeln (aus Alkohol) (H. MAL., *A. ch.* [6] 13, 535; *Bl.* [3] 4, 253). 100 Tle. Wasser von 13° lösen 1,14 Tle. (BERG, *A. ch.* [7] 3, 302). Noch weniger löslich in Alkohol als in Wasser (H. MAL.). — Salz des Oxalsäuremonoäthylesters  $C_4H_9N + HO_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus Äther) (H. MAL., *Bl.* [3] 4, 253). — Cyanat  $C_4H_9N + CHON$ . Weiß. Zerfließlich.  $F$ : 53–54° (MICHAEL, HIBBERT, *A.* 364, 139). —  $C_4H_9N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe rechtwinklige Tafeln (aus Wasser) (LADENBURG, *B.* 12, 950).  $F$ : 220–223° (EHEBENBERG, *J. pr.* [2] 36, 125). Schwer löslich in kaltem Wasser (LAD.). — Diisobutylaminsalz der Kobaltdinitrodimehylglyoximsäure (vgl. Bd. I, S. 773)  $C_4H_9N + [Co(NO_2)_2(C_2H_5O_2N_2)]H$ . Bräunliche Nadelchen (aus heißem Wasser). Löslich in warmem Wasser und Alkohol (TSCHUGAJEW, *B.* 41, 2231). —  $2 C_4H_9N + 2 HCl + PtCl_4$ . Dunkelrote Prismen (H. MAL., *C. r.* 104, 367; *A. ch.* [6] 13, 498). Krystallographisches: RIES, *Z. Kr.* 39, 61; *Groth, Ch. Kr.* 1, 516.  $D^{15}$ : 1,62 (LE BEL, *C. r.* 125, 352). Schmilzt unter Zers. bei 212–213° (EHEBENB.).

Äthyl-diisobutylamin  $C_{10}H_{23}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot C_2H_5$ . —  $2 C_{10}H_{23}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Dimorph: Erste Modifikation: Rote monoklin-prismatische Krystalle.  $D$ : 1,680. Zweite Modifikation: Rote rhombisch-bipyramidale Krystalle.  $D$ : 1,563. Unbeständig (RIES, *Z. Kr.* 36, 357, 358).

Propyl-diisobutylamin  $C_{11}H_{25}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . —  $2 C_{11}H_{25}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Dimorph: Erste Modifikation: Gelbrote monoklin-prismatische Krystalle.  $D$ : 1,535. Zweite Modifikation: Rotgelbe monoklin-prismatische Krystalle.  $D$ : 1,580 (RIES, *Z. Kr.* 39, 64, 65).

Triisobutylamin  $C_{12}H_{27}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3N$ . B. Aus Isobutylchlorid und wäbr. Ammoniak bei 180° in vorwiegender Menge, neben Mono- und Diisobutylamin (H. MALBOT, *C. r.* 104, 63; *A. ch.* [6] 13, 493). Aus Isobutylbromid mit alkoh. Ammoniak bei 150°, neben Mono- und Diisobutylamin (A. W. HOFMANN, REIMER, *B.* 3, 756; LADENBURG, *B.* 12, 949). Fast ausschließlich aus Isobutyljodid und wäbr. Ammoniak bei 130–160° (H. MAL., *A. ch.* [6] 13, 499). Neben Mono- und Diisobutylamin aus Isobutylalkohol und Zinkchlorid-

Ammoniak bei 260–280° (MERZ, GASIOBOWSKI, *B.* 17, 623). Über Trennung von Diisobutylamin s. bei diesem.

Flüssig. Erstarrt bei –25,8° (PICKERING, *Soc.* 63, 178). Kp: 184–186° (SACHTLEBEN, *B.* 11, 734), 186–188° (H. MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 494).  $D_{4}^{17,3}$ : 0,7711 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218);  $D_{4}^{20}$ : 0,785 (SA.). Nicht mischbar mit Wasser (SA.).  $n_D^{17,3}$ : 1,42280;  $n_D^{17,3}$ : 1,42519;  $n_D^{17,3}$ : 1,43571 (BRÜHL). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1971,6 Cal., bei konstantem Vol.: 1969 Cal. (LEMOULT, *C. r.* 143, 748; *A. ch.* [8] 10, 420). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 9, 96. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,6 \times 10^{-4}$  (BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 299). Salzbildung des Triisobutylamins mit Enolen und Verwendung als Reagens zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten: MICHAEL, SMITH, *A.* 363, 36). – Geschwindigkeit der Oxydation des Triisobutylamins mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 272; vgl. V., *A.* 345, 257. Triisobutylamin liefert beim Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge konz. Salzsäure auf 200–210° salzsaures Diisobutylamin und Isobutylen (H. MAL., *A. ch.* [6] 13, 552). Läßt sich nicht in Tetraisobutylammoniumverbindung überführen (A. W. HOFMANN, REIMER, *B.* 3, 757). Beim Erhitzen von Triisobutylamin mit Isobutylchlorid entstehen salzsaures Diisobutylamin und Isobutylen (H. MAL.). Mit Isobutylbromid erhält man bromwasserstoffsäures Triisobutylamin und Isobutylen (A. W. H., R.). Einw. von Isobutyljodid: H. MAL.

$C_{12}H_{27}N + HCl + AuCl_3$ . Amorpher hellgelber Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (SACHTLEBEN, *B.* 11, 734; vgl. LADENBURG, *B.* 12, 950). –  $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Blätter. In heißem Wasser ziemlich löslich (SA.), wenig löslich in Alkohol (H. MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 499).

**Oxymethyl-isobutylamin, Isobutylaminomethanol, Isobutylaminomethylalkohol**  $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Isobutylamin und Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 28, 364; *Bl.* [3] 13, 157). – Flüssig.  $D_{4}^{17,3}$ : 0,8651.

**Oxymethyl-diisobutylamin, Diisobutylaminomethanol**  $C_9H_{21}ON = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Diisobutylamin und Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] 28, 373; *Bl.* [3] 13, 158). – Flüssig.  $D_{4}^{17,3}$ : 0,8524 (H.).

**Bis-[diisobutylaminol]-methan, N.N.N'.N'-Tetraisobutyl-methylendiamin**  $C_{17}H_{38}N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot N[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2$ . *B.* Aus Polyoxymethylen und überschüssigem Diisobutylamin beim Erhitzen (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 36, 124). – Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 245–255°. –  $C_{17}H_{38}N_2 + CS_2$ . Krystallinisch. F: 54°. – Goldchloriddoppelsalz. Gelbes krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 185–195° langsam unter Zersetzung. –  $C_{17}H_{38}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Fahlgelber krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zers. bei 196–198°.

**Äthyliden-isobutylamin**  $C_6H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetaldehyd und Isobutylamin (HENRY, DEWAELE, *Bull. Acad. roy. Belgique* 1904, 742; *C.* 1904 II, 943). – Kp: 90–91°. Verbindet sich mit HCN zu [ $\alpha$ -Cyan-äthyl]-isobutylamin.

**Isobutyliden-isobutylamin**  $C_8H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus N-Chlor-diisobutylamin und alkoh. Natriumäthylatlösung (BERG, *Bl.* [3] 7, 547). Aus Isobutyraldehyd und Isobutylamin (B.). – Flüssig. Kp<sub>760</sub>: 130–131°.

**Isobutylisocyanid, Isobutylcarbylamin**  $C_5H_9N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N : C$ . *B.* Man erhitzt Isobutyljodid mit Silbercyanid und zersetzt die gebildete Doppelverbindung von Isobutylisocyanid und Silbercyanid durch Kaliumcyanidlösung (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 245; GUILLEMARD, *A. ch.* [8] 14, 413). – Bleibt bei –66° flüssig (GA.). Kp: 114–117° (GA.). 110–111° (GU.).  $D_4^{17,3}$ : 0,7873 (GA.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 795,0 Cal. (GU.; vgl. LEMOULT, *C. r.* 148, 1603). –  $C_5H_9N + CuCN$ . Prismen (GU., *A. ch.* [8] 14, 430). –  $C_5H_9N + AgCN$ . Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 916,4 Cal. (GU., *A. ch.* [8] 14, 427).

**Ameisensäure-isobutylamid, N-Isobutyl-formamid, Formylisobutylamin**  $C_5H_{11}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Durch Kochen von 20 g Isobutylamin mit 33 g 77%iger Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 514). – Kp<sub>12</sub>: 111°;  $D_{4}^{17,3}$ : 0,9105;  $n_D^{17,3}$ : 1,43553;  $n_D^{17,3}$ : 1,43786;  $n_D^{17,3}$ : 1,44984 (O. SCH., *B.* 36, 2475; *Ph. Ch.* 58, 514, 523).

**Ameisensäure-diisobutylamid, N.N-Diisobutyl-formamid, Formyldiisobutylamin**  $C_9H_{19}ON = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CHO$ . *B.* Aus Diisobutylamin und wasserfreier Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 517). – Flüssig. Kp<sub>16</sub>: 109–110°;  $D_{4}^{17,3}$ : 0,87472;  $D_{4}^{17,3}$ : 0,8727;  $n_D^{17,3}$ : 1,43841;  $n_D^{17,3}$ : 1,44097;  $n_D^{17,3}$ : 1,45247 (O. SCH., *B.* 36, 2476; *Ph. Ch.* 58, 517, 523).

**Essigsäure-isobutylamid, N-Isobutyl-acetamid, Acetylisobutylamin**  $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Natriumacetamid und Kaliumisobutylsulfat beim Erhitzen (TITHERLEY, *Soc.* 70, 402). – Öl. Kp<sub>746</sub>: 225–227°. Löslich in Wasser. Schwer



löslich in Kalilauge. —  $NaC_6H_{11}ON$ . {Gelatinöser Niederschlag. —  $C_6H_{11}ON + HCl$ . Weiße Platten. F: 107°.

**Oxalsäure-mono-isobutylamid**, **N-Isobutyl-oxamidsäure**  $C_6H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhält das Calciumsalz, wenn man rohes Isobutylamin bei Abwesenheit von Wasser mehrere Stunden mit Oxalsäurediäthylester am Rückflußkühler erhitzt, unverändertes Amin abdestilliert und den Rückstand mit Kalkmilch in gelinder Wärme verseift (H. MALBOT, *C. r.* 104, 229; *A. ch.* [6] 13, 532). —  $Ca(C_6H_{11}O_3N)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol viel weniger löslich als das Salz der Diisobutyl-oxamidsäure.

**Oxalsäure-bis-isobutylamid**, **N,N'-Diisobutyl-oxamid**  $C_{10}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Schütteln von Isobutylamin mit Wasser und Oxalsäurediäthylester (H. MALBOT, *C. r.* 104, 229; *A. ch.* [6] 13, 531; vgl. A. W. HOFMANN, REIMER, *B.* 3, 756). — Nadeln. F: 167°; leicht löslich in Alkohol (H. M.).

**Oxalsäure-mono-diisobutylamid**, **N,N-Diisobutyl-oxamidsäure**  $C_{10}H_{19}O_3N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhält das Calciumsalz aus rohem Diisobutylamin durch Erhitzen mit Oxalsäurediäthylester bei Abwesenheit von Wasser, Abdestillieren des unveränderten Amins und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Kalkwasser; man trennt vom isobutyloxamidsäurem Calcium durch fraktionierte Krystallisation zuerst aus Wasser, dann aus Alkohol, in denen das Salz der Isobutyloxamidsäure schwerer löslich ist als das der Diisobutyloxamidsäure (H. MALBOT, *C. r.* 104, 230; *A. ch.* [6] 13, 533). —  $Ca(C_{10}H_{19}O_3N)_2$ . Nadeln (aus Alkohol).

**Kohlensäure-methylester-isobutylamid**, **N-Isobutyl-carbamidsäure-methylester**, **N-Isobutyl-urethylan**  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Schütteln von Isobutylamin mit Chlorameisensäuremethylester und Kalilauge unter Eiskühlung (VAN ERP, *R.* 14, 19). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-23,5^\circ$  bis  $-21^\circ$  (VAN E.).  $Kp_{15}$ :  $89^\circ$  (VAN E.).  $D^{15}_4$ : 0,9695 (VAN E.);  $D^{15}_D$ : 0,9651 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n^{20}_D$ : 1,42509;  $n^{20}_B$ : 1,42750;  $n^{20}_Y$ : 1,43765 (B.).

**Kohlensäure-äthylester-isobutylamid**, **N-Isobutyl-carbamidsäure-äthylester**, **N-Isobutyl-urethan**  $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Schütteln von Isobutylamin mit Chlorameisensäureäthylester und Kalilauge unter Eiskühlung (VAN ERP, *R.* 14, 20). Aus Isovaleriansäureazid und siedendem Alkohol (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] 64, 416). — Farblose, nach Äpfeln riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei  $-65^\circ$  (VAN E.).  $Kp_{15}$ :  $99^\circ$  (C., H.);  $Kp_{17}$ :  $96^\circ$  (VAN E.);  $Kp_{15}$ :  $95-96^\circ$  (O. SCHMIDT, *B.* 36, 2476; *Ph. Ch.* 58, 516).  $D^{15}_4$ : 0,9465 (VAN E.);  $D^{15}_D$ : 0,94452;  $D^{15}_D$ : 0,9432 (O. SCH.).  $D^{20}_D$ : 0,9386 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n^{20}_D$ : 1,42623;  $n^{20}_B$ : 1,42879;  $n^{20}_Y$ : 1,43886 (O. SCH.);  $n^{20}_D$ : 1,42302;  $n^{20}_B$ : 1,42530;  $n^{20}_Y$ : 1,43534 (B.). — Isobutylurethan erzeugt Kopfschmerz und Brechreiz (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 515 Anm.).

**N-Isobutyl-harnstoff**  $C_6H_{11}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Isobutylammoniumchlorid und Kaliumcyanat (DIXON, *Soc.* 67, 559). — Nadeln (aus Aceton). F:  $140,5-141,5^\circ$ . Schwer löslich in Aceton und Benzol.

**N,N'-Diisobutyl-harnstoff**  $C_8H_{19}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Versetzen einer heißen alkoh. Lösung des N,N'-Diisobutyl-thioharnstoffs mit einer Lösung von  $AgNO_3$  in wäßr. Alkohol (DIXON, *Soc.* 67, 560). Aus dem Quecksilbersalz der Isobutylthiocarbamidsäure beim Erhitzen (ANSCHÜTZ, *A.* 359, 212). Aus Isovalerylazid beim Kochen mit 50%igem Alkohol (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] 64, 416). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $135-136^\circ$  (D.),  $128^\circ$  (C., H.). Unlöslich in kaltem Wasser (D.), leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (C., H.).

**N-Isobutyl-N'-isovaleryl-harnstoff**  $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Isovaleramid mit 1 Mol.-Gew. Brom und mit Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 758). — Nadeln. F:  $102^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

**$\omega$ -Isobutyl-biguanid**  $C_6H_{11}N_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Man gibt Isobutylamin zu Kupfersulfatlösung, bis das zuerst ausgefällte Kupferhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist, sättigt diese mit Dicyandiamid und erhitzt die Flüssigkeit 10 bis 12 Stdn. im geschlossenen Rohr auf  $50-60^\circ$ ; das ausgeschiedene Sulfat des Kupfer-Isobutylbiguanids wird mit  $H_2S$  zerlegt und die Schwefelsäure mit Barytwasser entfernt (SMOLKA, *M.* 4, 816, 823, 829). — Dicker Sirup. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. Treibt  $NH_3$  aus den Salzen aus; zieht begierig  $CO_2$  an. —  $C_6H_{11}N_5 + HCl$ . Glashelle Prismen. F:  $216^\circ$ . 100 Tle. Wasser von  $16,5^\circ$  lösen 40 Tle. —  $C_6H_{11}N_5 + 2 HCl$ . Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). F:  $194^\circ$ . —  $2 C_6H_{11}N_5 + H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Durchsichtige Säulen. 100 Tle. Wasser von  $16^\circ$  lösen 26,3 Tle. wasserhaltiges Salz. Die wäßr. Lösung reagiert neutral und

wird durch Alkohol gefällt. —  $C_6H_{15}N_5 + H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Durchsichtige Tafeln. In Wasser viel leichter löslich als das neutrale Sulfat. Die wäbr. Lösung reagiert sauer und wird durch Alkohol gefällt. —  $2C_6H_{15}N_5 + H_2CrO_4$ . Gelbe durchsichtige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat  $2C_6H_{15}N_5 + C_2H_2O_4$ . Vierseitige durchsichtige Täfelchen. —  $C_6H_{15}N_5 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Gelbe vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Äther.

$Cu(C_6H_{14}N_5)_2$  (über  $CaCl_2$  getrocknet). Rosenrote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung reagiert alkalisch, zieht  $CO_2$  an und treibt beim Kochen  $NH_3$  aus  $NH_4Cl$  aus. —  $Cu(C_6H_{14}N_5)_2 + 2HCl + \frac{1}{2}H_2O$ . Blaßrosenrote mikroskopische Nadeln. 100 Tle. Wasser von  $20^\circ$  lösen 2,65 Tle. Die wäbr. Lösung ist tiefviolett gefärbt. Unlöslich in Alkohol. —  $Cu(C_6H_{14}N_5)_2 + H_2SO_4$ . Scheidet sich oberhalb  $60^\circ$  in carminroten wasserfreien Körnern ab; bei gewöhnlicher Temp. krystallisiert es mit  $1H_2O$  in rosenroten Körnern und aus verd. Lösungen bei  $0^\circ$  mit  $3H_2O$  in hellrosenroten Körnern. 100 Tle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,26 Tle. des wasserfreien Salzes. Unlöslich in Alkohol und Äther. —  $Cu(C_6H_{14}N_5)_2 + 2HNO_3$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Rosenrote Krusten. 100 Tle. Wasser von  $26,5^\circ$  lösen 1,37 Tle.

**N-Isobutyl-thiocarbamidsäure**  $C_5H_{11}ONS = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot SH$ . B. Das Isobutylaminsalz entsteht beim Einleiten von Kohlenoxysulfid in eine äther. Isobutylaminlösung (ANSCHÜTZ, A. 359, 205). — Das Quecksilbersalz gibt beim Erhitzen symm. Diisobutylharnstoff, das Quecksilberchloriddoppelsalz Isocyan säureisobutylester. —  $Cu(C_5H_{10}ONS)_2$ . Gelbes körniges Pulver. —  $Cd(C_5H_{10}ONS)_2$ . Weißes Pulver. — Isobutylaminsalz  $C_4H_{11}N + C_5H_{11}ONS$ . Blättchen. F:  $102^\circ$ .

**N-Isobutyl-thioharnstoff**  $C_5H_{11}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus Isobutylsenföl mit Ammoniak (A. W. HOFMANN, B. 7, 511). — Krystalle. F:  $93,5^\circ$ .

**N-Methyl-N'-isobutyl-thioharnstoff**  $C_6H_{14}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Methylsenföl und Isobutylamin in Alkohol (HECHT, B. 25, 813). — Blättchen. F:  $77,5^\circ$ . Äußerst leicht in Chloroform und Aceton, sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

**N-Äthyl-N'-isobutyl-thioharnstoff**  $C_7H_{16}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthylsenföl und Isobutylamin in Alkohol (H., B. 25, 814). — Blättchen. F:  $77,5^\circ$ .

**N-[d-sek.-Butyl]-N'-isobutyl-thioharnstoff**  $C_9H_{20}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus d-sek.-Butylsenföl und Isobutylamin in kalter alkoholischer Lösung (URBAN, Ar. 242, 60). — Gelbliche Krystallmasse. F:  $51^\circ$  (unscharf).  $[\alpha]_D^{20} + 19,54^\circ$  (in  $n/8$  alkoh. Lösung),  $+ 22,11^\circ$  (in  $n/8$ -Chloroformlösung).

**N,N'-Diisobutyl-thioharnstoff**  $C_9H_{20}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von isobutyldithiocarbamidsaurem Isobutylamin mit Alkohol (DIXON, Soc. 63, 319). Bei der Oxydation eines Gemisches von Isobutylamin und  $CS_2$  in alkoh.-wäbr. Lösung mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd (v. BRAUN, B. 35, 826). Beim Erhitzen von Diisobutylthiuramdisulfid auf  $100^\circ$  (v. B.). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $87-88^\circ$  (D.).

**N-Isobutyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff**  $C_7H_{14}O_2N_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Carbomethoxythiocarbimid  $CH_3 \cdot O_2C \cdot N : CS$  (Bd. III, 174) mit Isobutylamin (DORAN, Soc. 79, 910). — Prismen (aus Petroläther). F:  $83^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

**N-Isobutyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff**  $C_8H_{16}O_2N_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Carbäthoxythiocarbimid mit Isobutylamin (DORAN, Soc. 69, 331). — Nadeln (aus Ligroin). F:  $53-54^\circ$ . Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Ligroin.

**N-Isobutyl-dithiocarbamidsäure**  $C_5H_{11}NS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ . B. Das Natriumsalz entsteht aus je 1 Mol.-Gew. Isobutylamin,  $CS_2$  und  $NaOH$  (DELÉPINE, C. r. 144, 1126; 146, 982; Bl. [4] 3, 643). —  $NaC_5H_{10}NS_2 + 4H_2O$ . Farblose viereckige Blättchen. —  $Ba(C_5H_{10}NS_2)_2 + 2H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Zn(C_5H_{10}NS_2)_2$ .

**N,N'-Diisobutyl-thiuramdisulfid**  $C_{10}H_{20}N_2S_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S -]_2$ . B. Aus eiskalter alkoh. Lösung von Isobutylamin und Schwefelkohlenstoff mit berechneter Menge Jod (v. BRAUN, B. 35, 821). — F:  $51^\circ$ .

**N-Methyl-N-isobutyl-harnstoff**  $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Methylisobutylammoniumchlorid und Kaliumcyanat (STOERMER, v. LEPEL, B. 29, 2117). — Schuppen (aus Benzol). F:  $145-146^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

**N-Methyl-N-isobutyl-dithiocarbamidsäure**  $C_6H_{13}NS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot SH$ . B. Das Methylisobutylaminsalz bildet sich bei Einw. von  $CS_2$  auf Methylisobutylamin (STOERMER, v. LEPEL, B. 29, 2117). — Methylisobutylaminsalz  $C_6H_{13}N + C_6H_{13}NS_2$ . Nadeln. F:  $52^\circ$ . Äußerst leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

**N,N-Diisobutyl-carbaminsäure-methylester, N,N-Diisobutyl-urethylan**  $C_{10}H_{21}O_2N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Diisobutylamin in Äther mit Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von wäßr. Kalilauge bei 10° (Mc KEE, *Am.* 42, 10). — Stark riechendes Öl.  $Kp_{753}$ : 204°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

**N,N-Diisobutyl-carbaminsäure-äthylester, N,N-Diisobutyl-urethan**  $C_{11}H_{23}O_2N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Diisobutylamin in Äther bei Gegenwart von Kalilauge (Mc KEE, *Am.* 42, 12). — Öl.  $Kp_{757}$ : 203°;  $Kp_{13}$ : 100°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**N,N-Diisobutyl-harnstoff**  $C_9H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus O-Methyl-N,N-diisobutyl-isoharnstoff (s. u.) beim Erhitzen mit Salzsäure (Mc KEE, *Am.* 42, 5). Durch Einw. von Kaliumcyanat auf salzsaures Diisobutylamin in Wasser (Mc KEE, *Am.* 42, 7). — Krystalle. F: 72–74°.  $Kp_{25}$ : 180°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, leichter in kaltem als in warmem Wasser. — Oxalat  $2C_9H_{20}ON_2 + C_2H_2O_4$ . Vierseitige Prismen (aus Wasser). F: 115° (Zers.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**N-[d-sek.-Butyl]-N'-N'-diisobutyl-harnstoff**  $C_{13}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus N-[d-sek.-Butyl]-N'-N'-diisobutyl-thioharnstoff durch Entschwefeln mit Silbernitrat (URBAN, *Ar.* 242, 71). — Nadeln. F: 84°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +24,18° (in  $n/4$ -alkoh. Lösung), +20,5° (in  $n/4$ -Chloroformlösung).

**O-Methyl-N,N-diisobutyl-isoharnstoff**  $C_{10}H_{22}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot C(O \cdot CH_3) \cdot NH$ . B. Beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff in eine eisgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Diisobutylcyanamid in absol. Methylalkohol (Mc KEE, *Am.* 42, 3). Aus Diisobutylcyanamid mit methylalkoh. Natriummethylatlösung bei 55° (Mc KEE, *Am.* 42, 4). — Stark basisches Öl von fischartigem Geruch.  $Kp_{14}$ : 102°;  $Kp_{22}$ : 116°;  $Kp_{42}$ : 135°;  $Kp_{745}$ : 218–222° (Zers.).  $D_4^{20}$ : 0,8933. Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 100° im geschlossenen Rohr in N,N-Diisobutyl-harnstoff übergeführt. Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure N,N-Diisobutyl-harnstoff und Methylchlorid. Auch das salzsaure Salz liefert (beim Stehen oder Erhitzen) N,N-Diisobutyl-harnstoff. —  $C_{10}H_{22}ON_2 + HCl$ . Niederschlag. Unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in siedendem Benzol, Essigester, sehr leicht in Wasser und Alkohol. —  $C_{10}H_{22}ON_2 + H_2Fe(CN)_6$ . Weißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. Ist bei Zimmertemp. beständig, wird bei 100° unter Bildung übelriechender Dämpfe (Isonitril?) zersetzt.

**Diisobutylcyanamid**  $C_8H_{15}N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CN$ . B. Aus N-Chlor-diisobutylamin mit Kaliumcyanid bei Gegenwart von Alkohol (BERG, *Bl.* [3] 7, 548; *A. ch.* [7] 3, 355). Aus Diisobutylamin und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung mit Brom (Mc KEE, *Am.* 36, 210). — Erstarrt im Kältgemisch krystallinisch und schmilzt bei –23° (B.).  $Kp_{25}$ : 123° (Mc KEE, *Am.* 36, 210);  $Kp_{36}$ : 116–117° (B.). — Wird von Salzsäure bei 130° in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Diisobutylamin zerlegt (B.). Geht bei Einw. von methylalkoh. Natriummethylatlösung in O-Methyl-N,N-diisobutyl-isoharnstoff (s. o.) über (Mc KEE, *Am.* 42, 3).

**N-[d-sek.-Butyl]-N'-N'-diisobutyl-thioharnstoff**  $C_{13}H_{28}N_2S = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus d-sek.-Butylsenföl und Diisobutylamin in kalter alkoh. Lösung (URBAN, *Ar.* 242, 61). — Gelbliche Krystallmasse. F: 33° (unscharf).  $[\alpha]_D^{20}$ : +28,16° (in  $n/4$ -alkoh. Lösung), +20,3° (in  $n/4$ -Chloroformlösung).

**S-Methyl-N,N-diisobutyl-N'-acetyl-isothioharnstoff**  $C_{12}H_{24}ON_2S = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot C(S \cdot CH_3) \cdot N \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Dithiokohlensäure-S,S'-dimethylester-acetylimid (Bd. III, S. 220) und Diisobutylamin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 26, 411). — Gelbes Öl.  $Kp_{22}$ : 175–177°.

**N,N-Diisobutyl-dithiocarbaminsäure**  $C_9H_{19}NS_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CS \cdot SH$ . B. Das Natriumsalz entsteht aus je 1 Mol.-Gew. Diisobutylamin,  $CS_2$  und NaOH (DELÉPINE, *C. r.* 144, 1126; 146, 982; *Bl.* [4] 3, 643). —  $NaC_9H_{19}NS_2 + 4H_2O$ . Sich fettig anfühlende Krystalle. —  $Cu(C_9H_{19}NS_2)_2$ . Schwarze Krystalle (aus Chloroform). Verflüchtigt sich sehr leicht, wobei die Flamme prächtig grün gefärbt wird. In Lösung braungelb. —  $AgC_9H_{19}NS_2$ . Hellgelbes Pulver. —  $Pb(C_9H_{19}NS_2)_2$ . Weiße Nadeln (aus Äther). Löslich in siedendem Alkohol. —  $Fe(C_9H_{19}NS_2)_3$ . Schwarze rautenförmige Prismen (aus Alkohol). Die Lösung in Äther ist braunschwarz. Kryoskopisches Verhalten: D. —  $Co(C_9H_{19}NS_2)_3$ . Schwarze, in ein grünes Pulver zerfallende Krystalle (aus Chloroform). Im Vakuum fast ohne Zersetzung destillierbar. Kryoskopisches Verhalten: D. —  $Ni(C_9H_{19}NS_2)_2$ . Schwarze Krystalle (aus Äther). Verflüchtigt sich sehr leicht. Im Vakuum fast ohne Zers. destillierbar. Die äther. Lösung ist grün. Kryoskopisches Verhalten: D.

**Isoocyan säure-isobutylester, Isobutylisocyanat, Isobutylcarbonimid**  $C_5H_9ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N : CO$ . B. Durch Destillation von Isobutyljodid mit Silbercyanat, das mit der mehrfachen Menge Sand gemischt ist (BRAUNER, *B.* 12, 1877). Aus dem Quecksilber-

chloriddoppelsalz der N-Isobutyl-thiocarbaminsäure (S. 169) beim Erhitzen (ANSCHÜTZ, A. 359, 213). — Heftig riechende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit (A.).  $K_{P_{100}}$ : 101,5° (A.).

**Isobutylisothiocyanat, Isobutylsenföl**  $C_4H_9NS = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N : CS$ . B. Durch Behandlung von Isobutylamin mit Schwefelkohlenstoff und dann mit  $HgCl_2$  (A. W. HOFMANN, REIMER, B. 3, 757; vgl. A. W. H., B. 2, 102). — Darst. Man versetzt 1 Mol.-Gew. Isobutylamin in 3–4 Tln. Wasser mit 1 Mol.-Gew.  $CS_2$ , dann mit 1 Mol.-Gew. NaOH, verdünnt die Lösung mit Wasser, fügt etwas mehr als 1 Mol.-Gew. basisches Bleiacetat  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Pb \cdot OH$  hinzu und erhitzt das gebildete Bleisalz (DELÉPINE, C. r. 144, 1126; Bl. [4] 3, 642). — Flüssig. Kp: 162°;  $D^{14}$ : 0,9638 (A. W. H., B. 7, 511).

**Dithiokohlensäure-dimethylester-isobutylimid**  $C_7H_{15}NS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N : C(S \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf das Reaktionsprodukt aus 2 Mol.-Gew. Isobutylamin und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (DELÉPINE, C. r. 184, 108; Bl. [3] 27, 58). — Kp: 225°.  $D^{15}$ : 1,0126. —  $C_7H_{15}NS_2 + HCl + HgCl_2$ . F: 119°. —  $2C_7H_{15}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . F: 132°.

**Links-drehendes Oxybernsteinsäure-bis-isobutylamid, Bis-isobutylamid der l-Äpfelsäure**  $C_{12}H_{24}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und Isobutylamin beim Erhitzen (FRANKLAND, DONE, Soc. 89, 1866). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 121°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, Äther.  $[\alpha]_D^{20}$ : –35,63° in Pyridin ( $p = 5,394$ ), –48,11° in Methylalkohol ( $p = 5,316$ ), –43,51° in Eisessig ( $p = 5,492$ ).

**Rechts-drehendes  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-bernsteinsäure-bis-isobutylamid, Bis-isobutylamid der d-Weinsäure**  $C_{12}H_{24}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus d-Weinsäure-dimethylester mit Isobutylamin in Alkohol (FRANKLAND, TWISS, Soc. 89, 1857). — Platten. F: 183,5°. Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser.  $[\alpha]_D^{20}$ : +113,6° in Pyridin ( $p = 1,753$ ), +117,6° in Methylalkohol ( $p = 1,007$ ), +105,6° in Wasser ( $p = 0,549$ ).

**$\beta$ -[Isobutylimino]-glutarsäure-diäthylester bzw.  $\beta$ -[Isobutylamino]-glutaconsäure-diäthylester**  $C_{19}H_{33}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N : C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  bzw.  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei 3-tägigem Stehen von Acetondicarbon-säurediäthylester mit der gleichmolekularen Menge Isobutylamin (EMERY, B. 23, 3763). — Öl.  $K_{P_{17}}$ : 181–182°.  $D^{20}$ : 1,02725.

**Unterchlorigsäure-isobutylamid, N-Chlor-isobutylamin, Isobutylchloramin**  $C_4H_9NCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NHCl$ . B. Aus salzsaurem Isobutylamin und Natriumhypochloritlösung (BERG, Bl. [3] 7, 543; A. ch. [7] 3, 316). — Stechend riechendes Öl.  $D^{20}$ : 0,986. — Beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung entstehen salzsaures Isobutylamin und Chlor.

**Unterchlorigsäure-diisobutylamid, N-Chlor-diisobutylamin, Diisobutylchloramin**  $C_8H_{17}NCl = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2NCl$ . B. Aus salzsaurem Diisobutylamin und Natriumhypochloritlösung (BERG, Bl. [3] 7, 545; A. ch. [7] 3, 316). — Siedet nicht unzersetzt bei 163°;  $K_{P_{10}}$ : 61°;  $D^{20}$ : 0,891 (B., Bl. [3] 7, 545; A. ch. [7] 3, 325). — Chlorwasserstoff spaltet in Chlor und salzsaures Diisobutylamin (B., Bl. [3] 7, 545; A. ch. [7] 3, 338). Natriumäthylat erzeugt Isobutyliden-isobutylamin (B., Bl. [3] 7, 547; A. ch. [7] 3, 344).

**N,N-Dichlor-isobutylamin, Isobutyldichloramin**  $C_4H_9NCl_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NCl_2$ . B. Aus salzsaurem Isobutylamin und überschüssiger Chlorkalklösung (BERG, Bl. [3] 7, 544; A. ch. [7] 3, 324). — Goldgelbes, erstickend riechendes Öl.  $K_{P_{24}}$ : 37°;  $D^{20}$ : 1,093 (BERG);  $D^{20}$ : 1,0895 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214).  $n_D^{20}$ : 1,44544;  $n_D^{25}$ : 1,44843;  $n_D^{30}$ : 1,46150 (BRÜHL). — Chlorwasserstoff spaltet in Chlor und salzsaures Isobutylamin (BERG).

**Schwefligsäure-mono-isobutylamid, Isobutylamin-N-sulfinsäure, N-Isobutylthionamidsäure**  $C_4H_9O_2NS = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$ . B. Aus Isobutylamin und  $SO_2$  in Äther (MICHAELIS, STORBECK, A. 274, 193). — Pulver. Geht beim Stehen an der Luft in isobutylthionamidsaures Isobutylamin über. — Isobutylaminsalz.  $C_4H_{11}N + C_4H_9O_2NS$ . Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Schwefligsäure-isobutylimid, Thionylisobutylamin**  $C_4H_9ONS = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N : SO$ . B. Aus Isobutylamin mit  $SOCl_2$  in Äther (MICHAELIS, STORBECK, A. 274, 191). — Öl. Kp: 116°.

**Salpetrigsäure-methylisobutylamid, N-Nitroso-methylisobutylamin, Methylisobutylnitrosamin**  $C_5H_{11}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ . B. Aus salzsaurem Methylisobutylamin in wäßr. Lösung mit Natriumnitritlösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure (STOERMER, v. LEPEL, B. 29, 2118). — Intensiv gelbe Flüssigkeit. Kp: 186–188°. — Die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert Methylisobutylamin; einmal entstand bei Vermeidung jeder Erwärmung etwas N-Methyl-N-isobutylhydrazin.

**N-Nitroso-äthylisobutylamin, Äthylisobutylnitrosamin**  $C_4H_{11}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthylisobutylamin durch Nitrosierung (MARCKWALD, v. DROSTE-HÜLSHOFF, *B.* 32, 562). — Kp: 193°.

**N-Nitroso-diisobutylamin, Diisobutylnitrosamin**  $C_6H_{13}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot NO$ . B. Durch Einw. von Kaliumnitrit auf salzsaure Diisobutylaminlösung (LADENBURG, *B.* 12, 949). Aus Diisobutylamin und NOCl unter Kühlung (SLOLOMINA, *Ж.* 30, 449; *C.* 1898 II, 888). Aus Isobutylamin und NOCl in m-Xylollösung bei  $-15^\circ$  bis  $-20^\circ$ , neben anderen Produkten (*S.*, *Ж.* 30, 431; *C.* 1898 II, 888). — Unangenehm riechendes Öl. Erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt schon unter  $0^\circ$  (L.). Siedet nicht unzersetzt bei  $213-216^\circ$  (L.); Kp<sub>25-28</sub>:  $122-123^\circ$  (*S.*, *Ж.* 30, 450; *C.* 1898 II, 888).  $D_4^{25}$ : 0,8915 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218).  $n_D^{25}$ : 1,44094;  $n_D^{35}$ : 1,44387;  $n_D^{45}$ : 1,45810 (B.). — Gibt mit HCl bei  $110^\circ$  Diisobutylamin (L.).

**Salpetersäure-isobutylamid, N-Nitro-isobutylamin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$  s. Isobutylnitramin, Syst. No. 395.

**N-Nitro-methylisobutylamin, Methylisobutylnitramin**  $C_5H_{11}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . Über eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution hat, vgl. bei Isobutylnitramin, Syst. No. 395.

**N-Nitro-N-isobutyl-carbaminsäure-methylester**  $C_6H_{11}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Nitrieren von Isobutylcarbaminsäuremethylester (VAN ERP, *R.* 14, 24). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei  $+2^\circ$  (VAN E.).  $D_4^{16}$ : 1,144 (VAN E.);  $D_4^{25}$ : 1,1346 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n_D^{25}$ : 1,44315;  $n_D^{35}$ : 1,44614;  $n_D^{45}$ : 1,45996 (B.).

**N-Nitro-N-isobutyl-carbaminsäure-äthylester**  $C_7H_{11}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Nitrieren von Isobutylcarbaminsäureäthylester (VAN ERP, *R.* 14, 25). — Erstarrt nicht bei  $-75^\circ$  (VAN E.).  $D_4^{16}$ : 1,101 (VAN E.);  $D_4^{25}$ : 1,0941 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n_D^{25}$ : 1,44043;  $n_D^{35}$ : 1,44331;  $n_D^{45}$ : 1,45683 (B.).

**Phosphorigsäure-dichlorid-isobutylamid, „Isobutylamin-N-chlorphosphin“**  $C_4H_{10}NCl_2P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Isobutylamin und 1 Mol.-Gew.  $PCl_3$  in Petroläther (MICHAELIS, *A.* 326, 149). — Kp<sub>10</sub>:  $101^\circ$ .  $D^{16}$ : 1,213.

**Phosphorigsäure-tris-isobutylamid, „tertiäres Isobutylamin-N-phosphin“**  $C_6H_{12}N_3P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH]_3P$ . B. Bei Einw. von 6 Mol.-Gew. Isobutylamin in Petroläther auf 1 Mol.-Gew.  $PCl_3$  (M., *A.* 326, 151). — Dicke, nicht ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeit.

**Phosphorigsäure-dichlorid-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-chlorphosphin“**  $C_6H_{12}NCl_2P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot PCl_2$ . B. Aus 30 g Diisobutylamin und 21 g  $PCl_3$  (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* 29, 711; M., *A.* 326, 156). — F:  $37-38^\circ$ . Kp<sub>10</sub>:  $116-117^\circ$ .

**Phosphorigsäure-tris-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-phosphin“**  $C_8H_{14}N_3P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3N \cdot P$ . B. Aus 6 Mol.-Gew. Diisobutylamin mit 1 Mol.-Gew.  $PCl_3$  (M., *A.* 326, 169). Aus Phosphorigsäuredichlorid-diisobutylamid mit 4 Mol.-Gew. Diisobutylamin (M.). — Ölige hellgelbe Flüssigkeit. Kp<sub>15</sub>:  $190-200^\circ$ .

**Jodmethylat**  $C_{25}H_{57}N_3IP = \{[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3N\}_3P(CH_3)I$  (?). B. Aus Phosphorigsäure-tris-diisobutylamid und  $CH_3I$  in Äther (M., *A.* 326, 170). — Weiße Nadeln. F:  $138^\circ$ .

**Phosphorsäure-dichlorid-isobutylamid, „Isobutylamin-N-oxychlorphosphin“**  $C_4H_{10}ONCl_2P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot POCl_2$ . B. Aus Isobutylammoniumchlorid bei mehrstündigem Erhitzen mit 2 Mol.-Gew.  $POCl_3$  unter Rückfluß (M., *A.* 326, 172). — Kp<sub>14</sub>:  $141^\circ$ .

**Phosphorsäure-chlorid-bis-isobutylamid, „sekundäres Isobutylamin-N-oxychlorphosphin“**  $C_6H_{12}ON_2ClP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH]_2POCl$ . B. Aus  $3\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Isobutylamin und 1 Mol.-Gew.  $POCl_3$  in wasserfreiem Äther (M., *A.* 326, 175). — Weiße Nadeln. F:  $86^\circ$ .

**Phosphorsäure-tris-isobutylamid, „Isobutylamin-N-phosphinoxid“**  $C_{12}H_{26}ON_3P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH]_3PO$ . B. Bei Einw. von 4,3 g  $POCl_3$  in 40 g trockenem Äther auf 19 g Isobutylamin in 30 g Äther (M., *A.* 326, 177). — Krystallinische Masse von wachsartiger Konsistenz. F:  $46-47^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

**Thiophosphorsäure-O.O-diäthylester-isobutylamid**  $C_6H_{12}O_2NSP = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PS(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-isobutylamid und alkoh. Natriumäthylatlösung (M., *A.* 326, 204). — Farbloses Öl. Kp<sub>15</sub>:  $104^\circ$ .

**Thiophosphorsäure-dichlorid-isobutylamid, „Isobutylamin-N-sulfochlorphosphin“**  $C_4H_{10}NCl_2SP = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PSCl_2$ . B. Aus 10 g Isobutylamin und 14,5 g  $PSCl_3$  in sehr verd. äther. Lösung (M., *A.* 326, 204). Beim Erhitzen von 11 g salzsaurem Isobutylamin und 34 g  $PSCl_3$  (M.). — Farblose Flüssigkeit. Kp:  $251^\circ$ ; Kp<sub>15</sub>:  $123^\circ$ ; Kp<sub>5</sub>:  $116^\circ$ .

**Thiophosphorsäure-äthylamid-bis-isobutylamid**  $C_{10}H_{21}N_3SP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH]_2PS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Bei Einw. von 8,8 g Isobutylamin (4 Mol.-Gew.) auf 5,3 g Thio-phosphorsäure-dichlorid-äthylamid (1 Mol.-Gew.) in Äther (MICHAELIS, A. 326, 208). — Blätter (aus Ligroin). F: 48,5°.

**Thiophosphorsäure-tris-isobutylamid**, „tertiäres Isobutylamin-N-phosphin-sulfid“  $C_{11}H_{20}N_3SP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH]_3PS$ . B. Aus 4,8 g  $PSCl_3$  und 10 g Isobutylamin in Äther (M., A. 326, 208). — Weiße Krystalle. F: 78,5°.

**Metaphosphorsäure-diisobutylamid**, „Phosphinodiisobutylamin“  $C_8H_{18}O_3NP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot PO_3$  (trimolekular?). B. Aus Phosphorsäure-äthylester-chlorid-diisobutylamid durch Destillation im Vakuum (M., A. 326, 193). — F: 79°.  $Kp_{15}$ : 255°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

**Phosphorsäure-diäthylester-diisobutylamid**  $C_{12}H_{26}O_3NP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Phosphorsäure-dichlorid-diisobutylamid mit alkoh. Natriumäthylat-lösung (M., A. 326, 180, 186). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit.  $D^{14}$ : 0,9663.

**Phosphorsäure-äthylester-chlorid-diisobutylamid**, „Diisobutylamin-N-äthoxyl-oxychlorphosphin“  $C_{10}H_{22}O_2NClP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot PO(Cl) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phosphorsäure-äthylester-dichlorid mit 2 Mol.-Gew. Diisobutylamin in trockenem Äther (M., A. 326, 189, 193). — Farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Metaphosphorsäurediisobutylamid und Äthylchlorid.

**Phosphorsäure-dichlorid-diisobutylamid**, „Diisobutylamin-N-oxychlorphosphin“  $C_8H_{18}ONCl_2P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot POCl_2$ . B. Aus 50 g Diisobutylamin und 35 g  $POCl_3$  in äther. Lösung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 712; M., A. 326, 185). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol) von campherartigem Geruch. F: 54°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar.

**Orthophosphorsäure-tetrachlorid-diisobutylamid**  $C_8H_{18}NCl_4P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot PCl_4$ . — Verbindung  $C_8H_{18}NCl_3P + PCl_5$ . B. Aus salzsaurem Diisobutylamin in Chloroformlösung mit  $PCl_5$  (M., A. 326, 160). — Zersetzt sich bei 168–170°.

**Phosphorsäure-dibromid-diisobutylamid**, „Diisobutylamin-N-oxybromphosphin“  $C_8H_{18}ONBr_2P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot POBr_2$ . B. Aus Diisobutylamin mit  $POBr_3$  in Äther (M., A. 326, 193). — Farblose Nadeln von stark campherartigem Geruch (aus Äther). F: 68°.

**Thiophosphorsäure-dichlorid-diisobutylamid**, „Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphin“  $C_8H_{18}NCl_2SP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot PSCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Diisobutylamin mit 1 Mol.-Gew.  $PSCl_3$  bei 120° (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 713; M., A. 326, 209). — Blättchen (aus Eisessig). F: 36°.  $Kp_{10}$ : 150°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**Thiophosphorsäure-dibromid-diisobutylamid**, „Diisobutylamin-N-sulfo-bromphosphin“  $C_8H_{18}NBr_2SP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot PSBr_2$ . B. Aus Diisobutylamin und  $PSBr_3$  in Äther (M., A. 326, 215). — Weiße Blättchen (aus Äther); Säulen (aus Alkohol). F: 66°.

**Arsenigsäure-dichlorid-diisobutylamid**, „Diisobutylamin-N-chlorarsin“  $C_8H_{18}NCl_2As = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot AsCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Diisobutylamin und 1 Mol.-Gew.  $AsCl_3$  (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 714). — Krystalle.  $Kp_{15}$ : 125°.

**Orthokieselsäure-trichlorid-diisobutylamid**, „Diisobutylamin-N-chlorsilicin“  $C_8H_{18}NCl_3Si = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot SiCl_3$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Diisobutylamin und 1 Mol.-Gew.  $SiCl_4$  (M., L., B. 29, 714). — Flüssig.  $Kp_{30}$ : 120–124°.

**Borsäure-dichlorid-diisobutylamid**, „Diisobutylamin-N-chlorborin“  $C_8H_{18}NCl_2B = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot BCl_2$ . B. Aus Diisobutylamin und  $BCl_3$  (M., L., B. 29, 715). — Flüssig.  $Kp_{17}$ : 92–95°.

**Trimethyl- $[\alpha\beta$ -dibrom-isobutyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_7H_{17}ONBr_2 = (CH_3)_3CBr \cdot CHBr \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$  s. S. 56.

4. **2-Amino-2-methyl-propan,  $\beta$ -Amino- $\beta$ -methyl-propan, Trimethylcarbinamin, tert. Butylamin**  $C_4H_{11}N = (CH_3)_3C \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen von Isobutyljodid mit Silbercyanat und Destillation des Reaktionsproduktes mit Atzkali (LINNEMANN, A. 162, 19; vgl. BRAUNER, B. 12, 1875, 1877), neben Isobutylamin (LI., BRAUNER, A. 192, 66; vgl. A. W. HOFMANN, B. 7, 513). Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Trimethyl-essigsäure durch Erhitzen von tert. Butyljodid mit  $Hg(CN)_2$  und Schütteln des Reaktions-

produktes mit Salzsäure (BUTLEROW, A. 165, 322; vgl. RUDNEW, *Ж.* 11, 163). Aus dem Amid der Trimethyllessigsäure mit Brom und Kalilauge (VAN ERP, R. 14, 16).

Flüssig.  $Kp_{760}$ : 45,2° (korr.) (RUDNEW, *Ж.* 11, 166);  $Kp_{744,5}$ : 43,8° (VAN ERP, R. 14, 17);  $Kp$ : 46,4 (korr.) (LINNEMANN, BRAUNER, A. 192, 72).  $D_4^{20}$ : 0,7137;  $D_4^{25}$ : 0,7054;  $D_4^{26}$ : 0,6931 (R., *Ж.* 11, 167);  $D_4^{20}$ : 0,7155;  $D_4^{25}$ : 0,7004 (LI., BRAU.);  $D_4^{26}$ : 0,698 (VAN E.), 0,6931 (MENSCHUTKIN, *Ж.* 29, 455; C. 1898 I, 702);  $D_4^{26}$ : 0,6978 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 388).  $n_D^{20}$ : 1,37740;  $n_D^{25}$ : 1,37940;  $n_D^{26}$ : 1,38868 (BRÜHL). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 715 Cal., bei konstantem Druck: 716,3 Cal. (LEMOULT, C. r. 143, 747; A. ch. [8] 10, 406). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,4 \times 10^{-4}$  (BREIDIG, *Ph. Ch.* 13, 296). — Tert. Butylamin gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure tert. Butylhydroxylamin, tert. Nitrosobutan und tert. Nitrobutan (BAMBERGER, SELIGMANN, B. 36, 685). Geschwindigkeit der Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, A. 345, 268; vgl. V., A. 345, 258. Tert. Butylamin liefert bei der Zers. seines Nitrite Trimethylcarbinol (LINNEMANN, A. 162, 22). Gibt bei Einw. von tert. Butyljodid oder tert. Amyljodid das Salz  $2C_4H_{11}N + HI$  (s. u.) (R., J. pr. [2] 46, 306, 315; vgl. R., *Ж.* 11, 174).

$C_4H_{11}N + HCl$ . Tafeln (aus absol. Alkohol) (RUDNEW, *Ж.* 11, 167). F: 270–280° (LINNEMANN, BRAUNER, A. 192, 73). 1 Tl. löst sich bei 15° in 1,7 Tln. Wasser (LI., A. 162, 21). Leicht löslich in Alkohol (R., *Ж.* 11, 167). —  $2C_4H_{11}N + HI$ . B. siehe oben. Prismatische Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (RUDNEW, J. pr. [2] 46, 305). —  $C_4H_{11}N + HI$ . Äußerst löslich in Alkohol (R., *Ж.* 11, 168). — Neutrales Sulfat. Geht beim Verdunsten der Lösung z. T. in saures Sulfat über (R., *Ж.* 11, 169). —  $C_4H_{11}N + HNO_3$ . Sehr lösliche Prismen (R., *Ж.* 11, 168). —  $2C_4H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ . Monoklin-prismatisch (RIES; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 501). D: 1,903 (RIES). Leicht löslich in kochendem Alkohol, noch leichter in Wasser (LI., BRAU.; R. *Ж.* 11, 167).

**Methyl-tert.-butylamin**  $C_5H_{13}N = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch direkte Hydrierung von tert. Butylcarbylamin in Gegenwart von Nickel bei 170–180°; neben etwas [tert.-Butyl]-carbin-amin  $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot NH_2$  und anderen Produkten (SABATIER, MAILHE, C. r. 144, 957; BL. [4] 1, 614; A. ch. [8] 16, 96). — Bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, nicht unangenehmem Laubgeruch. Kp: 54–56°. Bildet in Berührung mit feuchtem  $CO_2$  ein festes, allmählich gelb werdendes Carbonat. — Hydrochlorid. Weiß, zerfließlich. — Oxalat. Schmilzt unter Zers. gegen 166°. Schwer löslich.

**Tert. Butylisocyanid, tert. Butylcarbylamin**  $C_4H_9N = (CH_3)_3C \cdot N \cdot C \angle$ . B. Man läßt 7,6 g tert. Butyljodid, mit 15 ccm absol. Alkohol verd., mit 11 g trockenem  $AgCN$  48 Stdn. stehen und digeriert die in Äther unlösliche Salzmasse mit wäßr. Cyankaliumlösung (NEF, A. 309, 154). — Leichtes Öl.  $Kp_{37,5}$ : 91° (NEF). — Liefert bei der direkten Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 170–180° als Hauptprodukt Methyl-tert.-butylamin  $(CH_3)_3C \cdot NH \cdot CH_3$  und daneben etwas [tert.-Butylcarbin]-amin  $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot NH_2$  und andere Produkte (SABATIER, MAILHE, C. r. 144, 956; BL. [4] 1, 614; A. ch. [8] 16, 96).

**Essigsäure-tert.-butylamid, N-[tert.-Butyl]-acetamid, Acetyl-tert.-butylamin**  $C_6H_{13}ON = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 3 g Pinakolinoxim und 4,8 g  $PCl_5$  in absol. Äther (SCHOLL, A. 338, 16). — Nadeln. F: 98°. Sublimiert unterhalb des Schmelzpunkts. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Kp: 194° (korr.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. —  $C_6H_{13}ON + HCl$ . Sehr hygroskopisch.

**Kohlensäure-methylester-tert.-butylamid, N-[tert.-Butyl]-carbamidsäure-methylester, N-[tert.-Butyl]-urethylan**  $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus tert. Butylamin, Chlorameisensäuremethylester und Kalilauge unter Eiskühlung (vgl. VAN ERP, R. 14, 17). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei –27,75° bis –26,75°;  $Kp_{17}$ : 63,3°;  $D_4^{26}$ : 0,966 (VAN E., R. 14, 20).

**Kohlensäure-äthylester-tert.-butylamid, N-[tert.-Butyl]-carbamidsäure-äthylester, N-[tert.-Butyl]-urethan**  $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chlorameisensäureäthylester, tert. Butylamin und Kalilauge unter Eiskühlung (vgl. VAN ERP, R. 14, 17). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 20,5–22°;  $Kp_{16}$ : 72°;  $D_4^{26}$ : 0,943 (VAN E., R. 14, 20).

**N-[tert.-Butyl]-harnstoff**  $C_6H_{13}ON_2 = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen von tert. Butylbromid mit Harnstoff und Bleiweiß auf 80–110° (SCHNEEGANS, Ar. 231, 677). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 172° (Zers.). Löslich in 46,3 Tln. Wasser bei 20°; leicht löslich in Alkohol.

**N-Isobutyl-N'-[tert.-butyl]-harnstoff**  $C_8H_{19}ON_2 = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus tert. Butylcarbonimid und Isobutylamin (BRAUNER, B. 12, 1875). — F: 163°.

**N,N'-Di-[tert.-butyl]-harnstoff**  $C_8H_{19}ON_2 = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus tert. Butylcarbonimid mit Wasser (BRAUNER, B. 12, 1875). Aus tert. Butylcarbonimid

mit tert. Butylamin (B.). Aus Trimethylessigsäureamid mit Brom und Kalilauge, neben tert. Butylamin (VAN EER, *R.* 14, 16). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol) (VAN E.). F: 242° (B.). Sublimiert bei 250°, ohne zu schmelzen (VAN E.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (VAN E.).

N-[tert.-Butyl]-thioharnstoff  $C_4H_{11}N_2S = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus tert. Butylsenföhl und wäßr. Ammoniak (RUDNEW, *Ж.* 11, 179). — Prismatische Krystalle. F: 165°.

N-[d-sek.-Butyl]-N'-[tert.-butyl]-thioharnstoff  $C_6H_{13}N_2S = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus d-sek.-Butylsenföhl und tert. Butylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* 242, 60). — Krystalle. F: 132°.  $[\alpha]_D^{20} = +15,4^\circ$  (in  $n/3$ -alkoh. Lösung),  $+18,9^\circ$  (in  $n/3$ -Chloroformlösung).

N,N'-Di-[tert.-butyl]-thioharnstoff  $C_8H_{19}N_2S = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus tert. Butylamin und tert. Butylsenföhl (RUDNEW, *Ж.* 11, 180). Aus tert.-butyl-dithiocarbamidsäurem tert. Butylamin beim Kochen mit Alkohol oder direkt aus tert. Butylamin und  $CS_2$  in der Wärme (R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

N-[tert.-Butyl]-dithiocarbamidsäure  $C_5H_{11}NS_2 = (CH_3)_3C \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ . B. Das tert.-Butylamin-Salz entsteht beim Eingießen von  $CS_2$  in eine auf 0° abgekühlte äther. Lösung von tert. Butylamin (RUDNEW, *Ж.* 11, 170). — tert.-Butylamin-Salz  $C_4H_9N + C_5H_{11}NS_2$ . Blättchen. Ist sehr unbeständig und entwickelt leicht tert. Butylamin. Geht beim Kochen mit Alkohol in N,N'-Di-tert.-butyl-thioharnstoff über.

Isocyansäure-tert.-butylester, tert. Butylisocyanat, tert. Butylcarbonimid  $C_6H_9ON = (CH_3)_3C \cdot N : CO$ . B. Aus Isobutyljodid und trockenem Silbercyanat, neben wenig Isobutylcarbonimid, Isobutylen und tert. Butylsenföhl, ferner Cyansäure, Cyanursäure und polymerem Butylcarbonimid (?) (BRAUNER, *B.* 12, 1874). — Aromatisch, hinterher stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -25°. Kp: 85,5° (korr.).  $D_4^{20} = 0,8676$ . — Wird von Triäthylphosphin nicht polymerisiert. Liefert bei längerem Erhitzen auf 180° nur Isobutylen und Cyanursäure. Mit Salzsäure entsteht tert. Butylamin.

Tert. Butylisothiocyanat, tert. Butylsenföhl  $C_6H_9NS = (CH_3)_3C \cdot N : CS$ . B. Aus tert.-butyl-dithiocarbamidsäurem tert. Butylamin mit Quecksilberchlorid (RUDNEW, *Ж.* 11, 179). — Riecht angenehm aromatisch. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei +10,5°.  $Kp_{76,3} = 140^\circ$ .  $D_4^{20} = 0,9187$ ;  $D_4^{25} = 0,9003$ .

1-Chlor-2-amino-2-methyl-propan,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -amino- $\beta$ -methyl-propan, [Chlor-tert.-butyl]-amin  $C_4H_9NCl = CH_3Cl \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von 1-Chlor-2-nitro-2-methyl-propan (Bd. I, S. 130) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, *Ж.* 38, 609; *C.* 1906 II, 1552). — Kp: 120–130°.  $D_4^{20} = 0,9464$ .  $n_D^{20} = 1,4270$ .

5. *Pettin*  $C_4H_{11}N$  (vielleicht ein Butylamin). B. Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 70, 32; 80, 53). — Kp: ca. 79° (A., *A.* 70, 36).

6. *Verbindung*  $C_4H_{11}N$  (vielleicht ein Butylamin). B. Neben einer Verbindung  $C_5H_{13}N$  bei der Destillation von Flanell mit Kali. Als Chloroplatinat isoliert (WILLIAMS, *A.* 109, 127).

7. *Verbindung*  $C_4H_{11}N$  s. bei Spilanthol, Syst. No. 4869.

## 5. Amine $C_5H_{13}N$ .

1. *1-Amino-pentan,  $\alpha$ -Amino-pentan, prim. Normalamylamin, n-Amylamin*  $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Man trägt 1 Mol.-Gew. n-Caprinsäureamid und 1 Mol.-Gew. Brom in überschüss., auf 60° erwärmte, 10%ige Kalilauge ein und destilliert (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 770). Neben n-Amylalkohol aus n-Valeriansäureamid durch Reduktion mit Natrium in Äthyl- oder sek.-n-Octylalkohol (SCHNEUBLE, LOEBL, *M.* 25, 1090, 1096). — Kp: 103° (A. W. H.), 104° (MENSCHUTKIN, *Ж.* 29, 455; *C.* 1898 I, 702).  $D_4^{20} = 0,7662$  (M.). — Geschwindigkeit der Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 269; vgl. V., *A.* 345, 258. —  $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_2$  (A. W. H.).

Ein Amylamin, wahrscheinlich n-Amylamin, entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Azoxybenzol, besonders reichlich dann, wenn die Temp. hoch ist (LACHMAN, *Am. Soc.* 24, 1185). — Kp: ca. 100°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_5H_{13}N + HCl$ . Weiße Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. Gelbes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unterhalb 100°.



**N-n-Amyl-N'-n-capronyl-harnstoff**  $C_{11}H_{23}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Kalilauge auf ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. n-Capronamid mit 1 Mol.-Gew. Brom (A. W. HOFMANN, B. 15, 758). — Blättchen. F: 97°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

**n-Amylisothiocyanat, n-Amylsenföel**  $C_6H_{11}NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CS$ . Kp: 193,4° (korr.) (KALCKHOFF, Privatmitteilung).

**Schwefligsäure-mono-n-amylamid, n-Amylamin-N-sulfinsäure, N-n-Amylthionamidsäure**  $C_6H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$ . B. Aus n-Amylamin mit  $SO_2$  in Äther (MICHAELIS, STORBECK, A. 274, 192). — Krystallpulver. — Geht beim Stehen an der Luft in n-amylthionamidsaures n-Amylamin über.

**Schwefligsäure-n-amylimid, Thionyl-n-amylamin**  $C_6H_{11}ONS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : SO$ . B. Aus n-Amylamin mit  $SOCl_2$  in Äther (MICHAELIS, STORBECK, A. 274, 191). — Öl. Kp<sub>65</sub>: 90°; Kp<sub>80</sub>: 87°; Kp<sub>85</sub>: 85°; Kp<sub>88</sub>: 80°. Wird von Wasser zersetzt.

**Phosphorigsäure-dichlorid-n-amylamid, „n-Amylamin-N-chlorphosphin“**  $C_6H_{11}NCl_2P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. n-Amylamin mit 1 Mol.-Gew.  $PCl_3$  in Petroläther (MICHAELIS, A. 326, 150). — Kp<sub>2</sub>: 101°.

**Phosphorigsäure-dichlorid-di-n-amylamid, „Di-n-amyl-amin-N-chlorphosphin“**  $C_{10}H_{21}NCl_2P = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. n-Diamylamin mit 1 Mol.-Gew.  $PCl_3$  (M., A. 326, 157). — Flüssig. Kp<sub>2</sub>: 140°.

**Phosphorsäure-dichlorid-n-amylamid, „n-Amylamin-N-oxychlorphosphin“**  $C_6H_{11}ONCl_2P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot POCl_2$ . B. Aus n-Amylaminiumchlorid bei mehrstündigem Erhitzen mit 2 Mol.-Gew.  $POCl_3$  am Rückflußkühler (M., A. 326, 172). — Kp<sub>17</sub>: 159°. Ziemlich beständig gegen kaltes Wasser.

**Thiophosphorsäure-dichlorid-n-amylamid, „n-Amylamin-N-sulfochlorphosphin“**  $C_6H_{11}NCl_2SP = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PSCl_2$ . B. Aus 12,5 g n-Amylaminiumchlorid und 34 g  $PSCl_3$  (M., A. 326, 205). — Schwach gelbgefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp<sub>15</sub>: 140°.

**Thiophosphorsäure-tris-n-amylamid, „tertiäres n-Amylamin-N-phosphinsulfid“**  $C_6H_{11}N_3SP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_3P \cdot S$ . B. Aus 6 Mol.-Gew. n-Amylamin mit 1 Mol.-Gew.  $PSCl_3$  in Äther (M., A. 326, 206). — Dicke ölige Flüssigkeit.

**Phosphorsäure-dichlorid-di-n-amylamid, „Di-n-amyl-amin-N-oxychlorphosphin“**  $C_{10}H_{21}ONCl_2P = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot POCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Di-n-amylamin mit 1 Mol.-Gew.  $POCl_3$  in wasserfreiem Äther (M., A. 326, 179, 186). — Schwach gelbgefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp<sub>15</sub>: 150°. D<sub>15</sub>: 1,0804. n: 1,4648.

**Thiophosphorsäure-O.O-dimethylester-di-n-amylamid**  $C_{12}H_{25}O_2NSP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PS(O \cdot CH_3)_2$ . Schwach gelb gefärbtes Öl. Kp<sub>15</sub>: 118–121°. D<sub>15</sub>: 1,0024 (M., A. 326, 213).

**Thiophosphorsäure-dichlorid-di-n-amylamid, „Di-n-amyl-amin-N-sulfochlorphosphin“**  $C_{10}H_{21}NCl_2SP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PSCl_2$ . B. Aus 2 Mol. Di-n-amylamin und 1 Mol.-Gew.  $PSCl_3$  bei 2-stdg. Erhitzen auf 120° (M., A. 326, 209, 213). — Aromatisch riechendes Öl. Kp<sub>15</sub>: 160–163°. D<sub>15</sub>: 1,0288.

**4-Chlor-1-dimethylamino-pentan, Dimethyl-[ $\delta$ -chlor-n-amyl]-amin, („Hydrochlorid dimethylpiperidin“)**  $C_7H_{15}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von HCl in 5-Dimethyl-amino-penten-(1)  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  (S. 222), zuletzt bei 130–160° (MERLING, A. 264, 316). — Öl. Wandelt sich bei 150° in 1,2-Dimethyl-pyrrolidin-chlormethylat um. —  $C_7H_{15}NCl + HCl + AuCl_3$ . Gelber krystallinischer Niederschlag.

**5-Chlor-1-amino-pentan,  $\epsilon$ -Chlor- $\alpha$ -amino-pentan,  $\epsilon$ -Chlor-n-amylamin**  $C_6H_{11}NCl = CH_3 \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 6 g salzsaurem  $\epsilon$ -Phenoxy-n-amylamin  $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$  mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) auf 180° (GABRIEL, B. 25, 421). Aus Benzoesäure-[ $\epsilon$ -chlor-n-amyl]-amid und konz. Salzsäure bei ca. 170° (v. BRAUN, B. 37, 2918; MEBOK, D. R. P. 164366; C. 1905 II, 1563). — Liefert beim Erwärmen mit Wasser salzsaures Piperidin (G.). —  $C_6H_{11}NCl + HCl$ . Schuppen. F: 152°. Leicht löslich in Wasser (G.). —  $C_6H_{11}NCl + HCl + AuCl_3$ . Citronengelbe Blätter. F: 95–97°. Mäßig löslich in kaltem Wasser (G.). —  $2 C_6H_{11}NCl + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelblicher Niederschlag (G.). F: 210° (unscharf) (v. B.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**5-Brom-1-amino-pentan,  $\epsilon$ -Brom- $\alpha$ -amino-pentan,  $\epsilon$ -Brom-n-amylamin**  $C_6H_{11}NBr = CH_3 \cdot Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei 5-stdg. Erhitzen von 4 g bromwasserstoffsäurem

*ε*-p-Kresoxy-n-amylamin mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° (BLANK, B. 25, 3047). Durch 4-stdg. Erhitzen von Benzoesäure-[*ε*-phenoxy-n-amyl]-amid mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 150° (v. BRAUN, STEINDORFF, B. 38, 172). — Öl. Geht beim Erwärmen mit Alkali in Piperidin über (v. B., St.). —  $2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rotgelbe Krystalle. F: 205° (Zers.) (v. B., St.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

[*γ*-Brom-propyl]-[*ε*-brom-n-amyl]-amin  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2 = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . B. Das Hydrobromid bildet sich aus (rohem) [*γ*-Phenoxy-propyl]-[*ε*-brom-n-amyl]-cyanamid mit Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr oberhalb 110° neben bromwasserstoffsäurem Piperidin (v. BRAUN, B. 42, 2043). —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2 + \text{HBr}$ .

Äthyl-[*ε*-brom-n-amyl]-cyanamid  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus 1-Äthyl-piperidin und Bromcyan, neben 1-Cyan-piperidin und Äthylbromid (v. BRAUN, B. 42, 2053). — Gibt mit Natriummalonester in Alkohol bei nachfolgendem 5-stdg. Erhitzen des Reaktionsprod. mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 180° [*ε*-Äthylamino]-önanthensäure. Gibt mit Piperidin die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{10} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Propyl-[*ε*-brom-n-amyl]-cyanamid  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ . B. Aus 1-Propyl-piperidin und Bromcyan, neben 1-Cyan-piperidin (v. BRAUN, B. 42, 2048). — Gibt mit Piperidin die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{10} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ .

[*γ*-Brom-propyl]-[*ε*-brom-n-amyl]-cyanamid  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus (rohem) [*γ*-Phenoxy-propyl]-[*ε*-brom-n-amyl]-cyanamid mit der 5-fachen Menge Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 105–107° (v. BRAUN, B. 42, 2042). Durch Erhitzen von [*γ*-Phenoxy-propyl]-[*ε*-phenoxy-n-amyl]-cyanamid mit Bromwasserstoffsäure (v. B., B. 42, 2044). — Fast farbloses Öl. Nicht destillierbar.

Butyl-[*ε*-brom-n-amyl]-cyanamid  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ . B. Aus 1-Butyl-piperidin und Bromcyan (v. BRAUN, B. 40, 3930). — Nicht destillierbares Öl. Löslich in Äther.

Dimethyl-[*δ*-δ-dibrom-n-amyl]-amin („Dibromdimethylpiperidin“)  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NBr}_2 = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . B. Beim Eintröpfeln von Brom, in Eisessig gelöst, in eine wäsr. Lösung von bromwasserstoffsäurem 5-Dimethylamino-penten-(1)  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  unter Kühlung (WILLSTÄTTER, B. 33, 372; vgl. MERLING, B. 17, 2139; 19, 2630). — Schweres Öl. Reagiert stark alkalisch (M.). — Geht langsam beim Aufbewahren in äther. Lösung, schnell beim Eindampfen äther. Lösungen, sowie beim gelinden Erwärmen mit Alkohol in 1-Methyl-2-brommethyl-pyrrolidin-brommethylat über (W.).

5-Jod-1-amino-pentan, *ε*-Jod-*α*-amino-pentan, *ε*-Jod-n-amylamin  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NI} = \text{CH}_2\text{I} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . B. Durch mehrstdg. Erhitzen des Benzoesäure-[*ε*-jod-n-amyl]-amids mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (v. BRAUN, STEINDORFF, B. 38, 175). — Öl. Wird durch Erwärmen mit Alkalien in Piperidin übergeführt. —  $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NI} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Dunkelrotbraune, undeutlich krystallinische Masse. F: 189–190°. Leicht löslich in heißem Wasser.

2. 2-Amino-pentan, *β*-Amino-pentan, [Methylpropylcarbin]-amin, [*α*-Methyl-butyl]-amin, sek.-n-Amylamin  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ . B. Durch Reduktion von Methylpropylketoxim mit Natrium in alkoh. Lösung (KURSANOW, ZH. 30, 269; C. 1898 II, 474). Durch Reduktion von Methylpropylketoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zwischen 180° und 200° oder in Gegenwart von Kupfer bei 250°, neben Di-sek.-n-amylamin (MAILHE, C. r. 141, 114; Bl. [3] 33, 965; SABATIER, M., A. ch. [8] 16, 105). Beim Schütteln der Lösung von 1 Tl. Methylpropylketon-phenylhydrazon in 10 Tln. 96%igem Alkohol mit 25 Tln. 2½%igem Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, B. 19, 1927). — Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch.  $K_{\text{p}75} = 90^\circ$  (korr.) (K.);  $K_{\text{p}75} = 91,5^\circ$  (korr.) (T., B. 22, 1856);  $K_{\text{p}} = 92^\circ$  (MENSCHUTKIN, ZK. 29, 455; C. 1898 I, 702).  $D_{20}^{25} = 0,7417$  (MM.);  $D_4^{20} = 0,73839$  (K.). Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther (T., B. 19, 2927). Wird aus der wäsr. Lösung durch Natronlauge gefällt (T., B. 19, 2927). —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + \text{HCl}$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (T., B. 22, 1856). —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + \text{HBr}$ . Nadeln (K.). —  $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Weiße amorphe Masse (aus Wasser); Schuppen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (K.). —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + \text{HNO}_3$ . Sirup (K.). — Neutrales Oxalat  $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Dünne Blätter (aus Alkohol). Schmilzt unter Zers. bei 230° (T., B. 22, 1856). — Saures Oxalat  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . F: 131° (T., B. 22, 1856). —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Gelbhohes Pulver (K.). —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + \text{HBr} + \text{AuBr}_3$ . Quadratische Plättchen. Sehr wenig löslich

in Wasser (K.). —  $2 C_2 H_5 N + 2 HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Nadelchen (T., B. 19, 1928); Platten (K.). Zersetzt sich bei  $170^\circ$  (K.). Sehr leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol (T., B. 19, 1928), unlöslich in absol. Äther (K.).

Propyl-[ $\alpha$ -methyl-butyl]-amin  $C_8 H_{17} N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Propyl-[ $\alpha$ -methyl-butyl]-hydroxylamin ( $C_8 H_{17} N \cdot OH$ ) durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zinn und Salzsäure (BEWAD, *J. pr.* [2] 63, 225; B. 40, 3076). Bei der Oxydation von Propyl-[ $\alpha$ -methyl-butyl]-hydroxylamin mit  $CuSO_4$  neben anderen Produkten (B., *J. pr.* [2] 63, 226). — Flüssig.  $Kp_{760}$ :  $145-146^\circ$  (B., *J. pr.* [2] 63, 225). —  $C_8 H_{17} N + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther) (B., B. 40, 3076). F:  $145,5-146,5^\circ$  (B., *J. pr.* [2] 63, 225). —  $2 C_2 H_5 N + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther) (B., B. 40, 3077). Sintert bei  $146^\circ$ ; F:  $152-155^\circ$  (B., B. 40, 3077),  $163-165^\circ$  (B., *J. pr.* [2] 63, 225).

Bis-[ $\alpha$ -methyl-butyl]-amin  $C_{10} H_{23} N = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2 NH$ . B. Durch Reduktion von Methylpropylketoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zwischen  $180^\circ$  und  $200^\circ$  oder in Gegenwart von Kupfer bei  $250^\circ$ , neben [ $\alpha$ -Methyl-butyl]-amin (MAILHE, C. r. 141, 114; *Bl.* [3] 33, 966; SABATIER, M., A. ch. [8] 16, 106). — Flüssigkeit von nicht unangenehmem Laubgeruch.  $Kp_{760}$ :  $177^\circ$ . D: 0,7916. — Bildet ein sehr zerfließliches Hydrochlorid.

3-Brom-2-amino-pentan,  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -amino-pentan  $C_5 H_{11} NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Durch 4–5-stdg. Erhitzen von Äthyl-[ $\alpha$ -amino-äthyl]-carbinol mit konz. Bromwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  (JÄNICKE, B. 32, 1102). —  $C_5 H_{11} NBr + HBr$ . Mattgelbe Blättchen, die bei  $135^\circ$  erweichen und bei  $139^\circ$  schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

3. 3-Amino-pentan,  $\gamma$ -Amino-pentan, [Diäthylcarbin]-amin, sek.-n-Amylamin, [ $\alpha$ -Äthyl-propyl]-amin  $C_6 H_{13} N = (C_2 H_5)_2 CH \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln des Diäthylketoxims mit Natrium und Alkohol (NOYES, Am. 15, 540). Aus 9 g Diäthylketon, 18 g Ammoniumformiat und 10 cm Essigsäure bei 4–5-stdg. Kochen unter Rückfluß (WALLACH, A. 343, 59). — Ammoniakalisch riechendes Öl.  $Kp$ :  $89-91^\circ$  (N.),  $90-91^\circ$  (MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 63, 205; B. 40, 3077). D<sup>20</sup>: 0,7478 (M.); D<sup>25</sup>: 0,7487 (N.). — Gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von Magnesia Diäthylketoxim (BAMBERGER, SELIGMANN, B. 36, 703). —  $C_6 H_{13} N + HCl$ . Nadeln. F:  $216-217^\circ$  (N.). —  $2 C_6 H_{13} N + 2 HCl + PtCl_4$  (W.).

Äthyl-[ $\alpha$ -äthyl-propyl]-amin,  $\gamma$ -[Äthylamino]-pentan  $C_7 H_{15} N = (C_2 H_5)_2 CH \cdot NH \cdot C_2 H_5$ . B. Durch Reduktion von Äthyl-[ $\alpha$ -äthyl-propyl]-hydroxylamin ( $C_7 H_{15} N \cdot OH$ ) mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zinn und Salzsäure (BEWAD, *J. pr.* [2] 63, 205; B. 40, 3077). Bei der Oxydation desselben Stoffs mit  $CuSO_4$  (B., *J. pr.* [2] 63, 205; B. 40, 3077). — Flüssig.  $Kp_{760}$ :  $120-122^\circ$  (B., *J. pr.* [2] 63, 205). —  $C_7 H_{15} N + HCl$ . Blättchen. Schmilzt bei  $139,5-140^\circ$  (B., *J. pr.* [2] 63, 205), bei  $140-142^\circ$  (nach vorherigem Sintern) (B., B. 40, 3079). —  $2 C_2 H_5 N + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F:  $102-105^\circ$  (B., B. 40, 3079),  $95-102^\circ$  (B., *J. pr.* [2] 63, 205).

4. 1-Amino-2-methyl-butan, [sek.-Butylcarbin]-amin, [Methyläthylcarbin]-amin, [ $\beta$ -Methyl-butyl]-amin  $C_5 H_{11} N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Linksdrehende Form, d-Amylamin. B. Beim Kochen von d-Amyl-phthalamidsäure (dargestellt aus optisch reinem rechtsdrehendem Amylbromid (Bd. I, S. 136)) mit Salzsäure (MARCKWALD, B. 37, 1048). Im Gemisch mit dl-Amylamin durch Erhitzen von d-Isoleucin, neben Isoleucinanhydrid (EHRICH, C. 1905 II, 156; B. 40, 2548; Chem. Werke Dr. BYK, D. R. P. 193166; C. 1908 I, 1002). Aus linksdrehendem Amylalkohol durch Überführung in das Amylisocyanat und Kochen desselben mit Ätzkali oder durch Überführung in Amylbromid und Erhitzen desselben mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf  $100^\circ$  (neben Di- und Spuren von Tri-d-amylin) (PLIMPTON, Soc. 39, 334).

Öl.  $Kp$ :  $95,5-96^\circ$  (M.). D<sup>20</sup>: 0,7505 (M.); D<sup>25</sup>: 0,7550; D<sup>26</sup>: 0,6926 (CHARDIN, SIKORSKY, C. 1908 I, 2143). Sehr leicht löslich in Wasser (M.).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-5,86^\circ$  (M.); für ein 12% inakt. Substanz enthaltendes Präparat fanden CH., S.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-5,16^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-5,13^\circ$ . — d-Amylamin wird bei  $200-210^\circ$  größtenteils racemisiert (GUYE, *Bl.* [3] 25, 547). —  $C_5 H_{11} N + HCl$  (P.). Hygroskopisch. F:  $176^\circ$ ; die wäßr. Lösung ist inakt. (M.). —  $2 C_2 H_5 N + H_2 SO_4$  (E.).

—  $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbe Schuppen. Zersetzt sich gegen  $240^\circ$ . Ziemlich löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (M.).

Äthyl-d-amyloamin  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . —  $2\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Monoklin-sphenoidische (Ries, Z. Kr. 86, 344; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 514) Krystalle.  $D^{20}_D = 1,708$  (R., Z. Kr. 39, 59).

Di-d-amyloamin  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N} = [\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2]_2\text{NH}$ . B. Aus linksdrehendem Amylalkohol durch Überführung in Amylbromid und Erhitzen desselben mit alkoh. Ammoniak auf  $100^\circ$ , neben d-Amyloamin und Spuren von Tri-d-amyloamin (PLIMPTON, Soc. 39, 335). — Flüssig. Kp:  $182-184^\circ$ .  $D^{20}_D = 0,7878$ . Rechtsdrehend. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N} + \text{HCl}$ . Glasige Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Tri-d-amyloamin  $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N} = [\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2]_3\text{N}$ . B. Beim Erhitzen von Di-d-amyloamin mit Amylbromid (aus linksdrehendem Amylalkohol) (PLIMPTON, Soc. 39, 335). — Kp:  $230-237^\circ$ .  $D^{20}_D = 0,7964$ . Stark rechtsdrehend.

5. 2-Amino-2-methyl-butan,  $\beta$ -Amino- $\beta$ -methyl-butan, [Dimethyläthylcarbin]-amin, tert. Amyloamin  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus tert. Amylharnstoff beim Erhitzen mit konz. Kalilauge und festem Kali im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$  (WURTZ, C. r. 63, 1121; Z. 1867, 38). Entsteht neben Dimethyläthylammoniumsäure durch Einw. von tert. Amyljodid auf Kalium-Quecksilbercyanid  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN}$  und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit rauchender Salzsäure (WYSCHNEGRADSKY, A. 174, 60). Durch Einw. von tert. Amyljodid auf Silbercyanat und Zerlegen des gebildeten tert. Amylcarbonimids mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei  $140^\circ$  (RUDNEW, Z. 11, 171; J. 1890, 517). — Flüssig. Kp:  $77,5-78^\circ$  (korr.) (R., Z. 11, 172); Kp:  $78,5^\circ$  (WU.; MENSCHUTKIN, Z. 29, 456; C. 1896 I, 702).  $D^{20}_D = 0,7611$ ;  $D^{20}_D = 0,7475$  (R., Z. 11, 173). Mischbar mit Wasser (WU.). Gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure tert. Amylhydroxylamin, 2-Nitroso-2-methyl-butan und 2-Nitro-2-methyl-butan (BAMBERGER, SELIGMANN, B. 36, 692). Geschwindigkeit der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, A. 345, 268; vgl. V., A. 345, 258. Tert. Amyloamin liefert mit Brom in konz. wäbr. Lösung ein Bromamylamin  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NBr}$ , das sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen läßt, sich bei der Destillation aber zersetzt (WU.). Einw. von tert. Amyloamin auf tert. Butyljodid: R., J. pr. [2] 46, 309. —  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N} + \text{HCl}$ . Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Äther (WU.). —  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Prismen (WU.). —  $2\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (WU.; R., Z. 11, 173).

Äthyl-tert.-amylamin  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Äthyl-tert.-amylhydroxylamin  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$  bei der Reduktion mit Zink + Salzsäure oder bei der Oxydation mit  $\text{CuSO}_4$  (BEWAD, Z. 32, 490; C. 1900 II, 945). —  $2\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . F:  $194-200^\circ$ .

N-(tert.-Amyl)-harnstoff  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus Ammoniak und tert. Amylcarbonimid, erhalten aus tert. Amyljodid und Silbercyanat (WURTZ, A. 139, 328). Durch Erhitzen von tert. Amylbromid mit Harnstoff und Bleiweiß (SCHNEEGANS, Ar. 231, 677). — Monokline (STUBER, Ar. 231, 678) Krystalle (aus siedendem Wasser) (SCH.). Schmilzt gegen  $151^\circ$  (W.). 1 Tl. löst sich in 79,3 Tln. Wasser von  $27^\circ$  (W.). Verbindet sich mit Salpetersäure in der Kälte; liefert aber beim Erwärmen mit starker Salpetersäure Harnstoff (W.). Gibt beim Erhitzen mit Ätzkali tert. Amyloamin (W.).

N,N'-Di-(tert.-amyl)-harnstoff  $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Einw. von Kalilauge auf tert. Amylcarbonimid, erhalten aus tert. Amyljodid und Silbercyanat (WURTZ, A. 139, 330). Beim Erhitzen von tert. Amylbromid mit Harnstoff und Bleiweiß in geringer Menge (neben tert. Amylharnstoff) (SCHNEEGANS, Ar. 231, 679). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser) (W.). Sehr flüchtig (W.). Sublimiert, ohne zu schmelzen (W.). Fast unlöslich in Wasser (W.). Löslich in Salpetersäure (W.).

Tert. Amylisothiocyanat, tert. Amylsenöl  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} : \text{CS}$ . B. Das aus tert. Amyloamin mit  $\text{CS}_2$  entstehende tert.-amylidithiocarbaminsäure tert. Amyloamin wird mit Quecksilberchloridlösung gekocht (RUDNEW, Z. 11, 180; J. 1879, 403). — Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Wird bei  $-10^\circ$  nicht fest. Kp:  $166^\circ$ .

6. 3-Amino-2-methyl-butan,  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -methyl-butan, [Methylisopropylcarbin]-amin, [ $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl-propyl]-amin  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ . B. Bei der Reduktion einer Lösung des  $\beta$ -Oximino- $\alpha$ -dimethyl-butyronitrils (50 g) in siedendem, absol. Alkohol (1460 g) mit Natrium (146 g) (TRASCIATTI, G. 29 II, 95). — Flüssigkeit von sehr unangenehm, basischem Geruch. Kp:  $84-87^\circ$  (T.),  $83-84^\circ$  (MENSCHUTKIN,

**38.** 29, 456; C. 1898 I, 702).  $D^{25}_D$ : 0,7574 (M.). — Gibt beim Erhitzen mit  $NaNO_2$  in salzsaurer Lösung Methylisopropylcarbinol (T.). —  $C_5H_{13}N + HCl$ . Zerfließliche Nadeln (T.). — Neutrales Oxalat  $2 C_5H_{13}N + C_2O_4H_2$ . Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei  $220^\circ$ , ohne zu schmelzen (T.). — Saures Oxalat  $C_5H_{13}N + C_2H_4O_4$ . Nadeln (T.).

[ $\gamma$ -Isopropylamino]- $\beta$ -methyl-butan, Isopropyl-[ $\alpha,\beta$ -dimethyl-propyl]-amin  $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion des Isopropyl-[ $\alpha,\beta$ -dimethyl-propyl]-hydroxylamins  $C_5H_{13}N \cdot OH$  mit Zinn und Salzsäure (BÉWAD, B. 40, 3069; **38.** 29, 955; C. 1908 I, 115). — Öl.  $Kp_{755}$ :  $129-131^\circ$ .  $D_4^{25}$ : 0,7671;  $D_4^{20}$ : 0,7525. Unlöslich in Wasser. —  $C_5H_{13}N + HCl$ . F:  $124-125^\circ$ . —  $2 C_5H_{13}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln (aus Wasser). Sintert bei  $180^\circ$ . F:  $184-186^\circ$  (Zers.).

Trimethyl-[ $\alpha,\beta$ -dibrom- $\alpha,\beta$ -dimethyl-propyl]-ammoniumbromid  $C_5H_{13}NBr_3 = (CH_3)_3CBr : CBr(CH_3) \cdot N(CH_3)_3Br$  s. S. 56.

**7. 4-Amino-2-methyl-butan,  $\delta$ -Amino- $\beta$ -methyl-butan, Isobutylcarbinamin, Isoamylamin**  $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Entsprechend der beim 2-Methyl-butanol-(4) (Bd. I, S. 392) getroffenen Anordnung wird im folgenden zunächst das „individuelle Isobutylcarbinamin“, dann das „gewöhnliche Isoamylamin“ behandelt, zu dessen Herstellung Gärungssmylalkohol, seine Umwandlungsprodukte oder proteinhaltige Ausgangsstoffe gedient haben.

*Individuelles Isobutylcarbinamin*  $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Destillation von Leucin (SCHWANERT, A. 102, 225; vgl. LEMPRICHT, A. 101, 296; ANDERSON, A. 105, 335; SCHULZE, LIXIERNIK, B. 24, 669; Chem. Werke Dr. BYK, D. R. P. 193166; C. 1908 I, 1002). Aus Isoamylchlorid (Bd. I, S. 135) [erhalten aus gewöhnlichem Amylalkohol durch Behandlung mit Chlorwasserstoff (vgl. Bd. I, S. 386)], durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf  $140-150^\circ$ , neben Di- und Triisoamylamin (PLIMPTON, Soc. 39, 332). — Flüssig.  $Kp_{765}$ :  $96-97^\circ$  (P.).  $D_4^{25}$ : 0,7678;  $D_4^{20}$ : 0,7501 (P.). —  $2 C_5H_{13}N + 2 HCl + PtCl_4$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $14^\circ$  1,7 Tle. (P.).

*Gewöhnliches Isoamylamin (Isoamylamin schlechthin genannt)*. B. Durch Überleiten von Dämpfen von Isoamylalkohol zusammen mit Ammoniak über Thorerde  $ThO_2$  bei  $350^\circ$  bis  $370^\circ$ , neben Diisoamylamin (SABATIER, MAILHE, C. r. 148, 900). Aus isoamylschwefelsaurem Kalk und alkoh. Ammoniak bei  $250^\circ$  (BERTHELOT, A. 87, 372). Durch 9-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Isoamylchlorid mit 1 Mol.-Gew. konz. wäßr. Ammoniak und dem gleichen Vol. 92%igem Alkohol auf  $115^\circ$  (BERG, C. r. 111, 606; A. ch. [7] 3, 304). Durch Destillation von isoamylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (WURTZ, A. ch. [3] 80, 491; A. 76, 334; vgl. BRAZIER, GOSSLETH, A. 75, 252). Durch wiederholtes Erhitzen von Hexamethylentetramin-Jodisoamylat mit Salzsäure und Alkohol (DELÉPINE, Bl. [3] 13, 360; 17, 295). Aus Isocaproensäureamid mit Brom und Kalilauge (A. W. HOFMANN, B. 15, 770). Aus rohem Leucin durch trockne Destillation im Vakuum (Chem. Werke Dr. BYK, D. R. P. 193166; C. 1908 I, 1002). — Bei der Fäulnis der Hefe (A. MÜLLER, J. 1857, 403; HESSE, J. 1857, 403). Bei der Fäulnis von Pferdefleisch (BARGER, WALPOLE, C. 1909 I, 1591).

Flüssig.  $Kp$ :  $95^\circ$  (WU.).  $D^{25}_D$ : 0,7462 (MENSCHUTKIN, **38.** 29, 455);  $D^{25}_D$ : 0,7514 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 216);  $D^{18}_D$ : 0,7503 bei  $18^\circ$  (WU.);  $D^{20}_D$ : 0,6848 (R. SCHIFF, B. 19, 565). In allen Verhältnissen löslich in Wasser (WU.; FREUNDLER, JUILLARD, C. r. 148, 290).  $n^{25}_D$ : 1,40739;  $n^{20}_D$ : 1,40959;  $n^{17}_D$ : 1,41920 (BRÜHL). Oberflächenspannung und Binnendruck (WALDEN, Ph. Ch. 66, 387). Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Isoamylamin bei konstantem Druck: 869,8 Cal. (LEMOULZ, C. r. 143, 747; A. ch. [8] 10, 408), 867,6 (MÜLLER, Bl. [2] 44, 609), bei konstantem Vol.: 868,5 (LEMOULZ). Molekulare Verbrennungswärme für gasförmiges Isoamylamin bei konstantem Druck: 876,400 Cal. (MÜLLER, Bl. [2] 44, 609), 890,58 Cal. (THOMSEN, Ph. Ch. 52, 343). Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 9, 97, 133. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5 \times 10^{-4}$  (BREDIG, Ph. Ch. 13, 296; vgl. OSTWALD, J. pr. [2] 33, 362). Gleichgewicht zwischen salzsäurem Isoamylamin und gasförmigem  $NH_3$ : BIDET, C. r. 141, 264. Wärmetönung bei der Neutralisation durch Salzsäure und Kohlensäure: MÜLLER, Bl. [2] 43, 215. — Wird von Chromsäure zu einer Säure  $C_5H_{11}O_2$  oxydiert (CHAPMAN, THORPE, A. 142, 177). Geschwindigkeit der Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, A. 345, 268; vgl. V., A. 345, 257, 258. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, M. 29, 974. Blutdrucksteigernde Wirkung: DALE, DIXON, C. 1909 II, 1143.

Hydrat des Isoamylamins  $C_5H_{13}N + H_2O$ . Flüssig.  $D^{25}_D$ : 0,7690 (HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 27, 462; B. 27 Ref., 579).

Salze des Isoamylamins.  $C_5H_{13}N + HCl$ . Schuppen (Wu.). — Sulfamidsaures Isoamylamin  $C_5H_{13}N + H_2N \cdot SO_2H$ . Tafeln. F: 185°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol (PAAL, JÄNICKE, B. 28, 3166). —  $C_5H_{13}N + CHON$ . Weiß, nicht zerfließlich, bei 0° beständig. Schmilzt bei 49–51° nach vorherigem Erweichen unter Umlagerung in Isoamylharnstoff (MICHAEL, HIBBERT, A. 364, 138). Umlagerung des cyansauren Isoamylamins in Isoamylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln:  $Me$ ,  $Hi$ , A. 364, 142. —  $C_5H_{13}N \cdot HS \cdot CN + Cr(NH_3)_3(S \cdot CN)_3$  (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 45, 360). —  $4C_5H_{13}N + H_4Fe(CN)_6$ . Fast weiße Plättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CHRÉTIEN, C. r. 135, 904). —  $2C_5H_{13}N + H_4Fe(CN)_6 + H_2O$ . Schwach gelb gefärbte Krystalle, die an der Luft grün werden. Löslich in Wasser und Alkohol (CHRÉ.). —  $3C_5H_{13}N \cdot H_2Fe(CN)_6$ . Gelbe Krystalle (CHRÉ.). —  $2C_5H_{13}N + H_2Fe(CN)_6$ . Rotgelbe Krystalle (CHRÉ.). —  $C_5H_{13}N + HCl + FeCl_3$ . Gelbe, sehr leicht lösliche Nadeln (SCHOLTZ, Ar. 247, 538). — Doppelsalz aus Isoamylammoniumchlorid und Kohlenoxydplatinchlorid  $C_5H_{13}N + HCl + COPtCl_5$ . Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 184°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, etwas schwerer in Äther, Benzol und Chloroform. Wird durch Wasser zersetzt (MYLIUS, FÖRSTER, B. 24, 2428). —  $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure) (Wu.).

#### Derivate des Isoamylamins.

Die im folgenden aufgeführten Verbindungen dürften, soweit nicht das Gegenteil besonders ausgesprochen ist (s. Di- und Triisoamylamin), entsprechend der Zusammensetzung der zu ihrer Darstellung verwendeten Amylverbindungen Gemische von Isomeren sein.

Methylisoamylamin  $C_6H_{15}N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Isoamylamin und Methyljodid (CLARKE, Am. 33, 498). Durch Kondensation äquimolekularer Mengen von Isovaleraldehyd und Methylamin und Reduktion des Kondensationsprodukts mit Natrium und absol. Alkohol (STORMEER, v. LEPEL, B. 29, 2118). — Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruche (C.).  $Kp_{760}$ : 95° (C.);  $Kp$ : 108° (St., v. L.).  $D_{25}^{20}$ : 0,7390 (St., v. L.). In Wasser sehr wenig löslich (FREUNDLER, JUILLARD, C. r. 148, 290). —  $C_6H_{15}N + HCl$ . F: 177°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther (St., v. L.). —  $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadelchen (aus Alkohol + Äther). F: 196°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (St., v. L.).

Dimethylisoamylamin  $C_7H_{17}N = C_5H_{11} \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Methylisoamylamin und Methyljodid (CLARKE, Am. 33, 498). Aus Trimethylisoamylammoniumchlorid durch Erhitzen auf 200° oder aus Trimethylisoamylammoniumhydroxyd bei der Destillation (COLLIE, SCHRYVER, Soc. 57, 774). — Farblose, stark riechende Flüssigkeit (CL.).  $Kp_{760}$ : 98° (CL.),  $Kp$ : 113–114° (Co., SCH.).

Trimethylisoamylammoniumhydroxyd  $C_6H_{15}ON = C_5H_{11} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Chlorid entsteht aus Isoamylchlorid mit alkoh. Trimethylamin bei 120° (COLLIE, SCHRYVER, Soc. 57, 774). Das Bromid bildet sich aus Isoamylbromid mit wäsr. Trimethylaminlösung bei 100° (SCHMIEDERBERG, HARNACK, J. 1876, 806). Das Jodid entsteht aus Isoamyljodid und Trimethylamin (R. MÜLLER, A. 108, 4). — Das Chlorid zerfällt bei ca. 200° in Dimethylisoamylamin und Methylchlorid (C., SCH.). Bei der Destillation von Trimethylisoamylammoniumhydroxyd entstehen wesentlich Trimethylamin und Amylen, daneben auch Dimethylisoamylamin und Methylalkohol (C., SCH.). — Salze:  $C_6H_{15}N \cdot Cl$ . Zerfließliche Krystallmasse (C., SCH.). —  $C_6H_{15}N \cdot I + I_2$ . Rhombische (SCHABUS, A. 108, 4) Prismen. F: 80° (R. M.). — Chloroplatinat. Tafeln (SCHM., H.).

Äthylisoamylamin  $C_7H_{17}N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus 25 g Isoamylamin und 55 g Äthyljodid, neben Diäthylisoamylamin; man isoliert das Äthylisoamylamin in Form seiner Nitrosoverbindung, die man darauf mit Salzsäure zerlegt (DURAND, Bl. [3] 17, 405). Durch Überleiten eines äquimolekularen Gemisches von Alkohol und Isoamylamin in Dampfform über Thorerde  $ThO_2$  bei 350–370° (SABATIER, MAILHE, C. r. 148, 900). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp$ : 128° (S., M.), 127° (D.).  $D$ : 0,764 (D.). Schwer löslich in Wasser (D.). — Oxalat  $2C_7H_{17}N + C_2H_2O_4$ . Nadeln (D.). —  $C_7H_{17}N + HCl + AuCl_3$  (D.). —  $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln (D.).

Methyläthylisoamylamin  $C_8H_{19}N = C_5H_{11} \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Destillation von Methyläthylisoamylammoniumhydroxyd (A. W. HOFMANN, A. 78, 284). — Öl.  $Kp$ : 135°. —  $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln.

Diäthylisoamylamin  $C_8H_{19}N = C_5H_{11} \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Erhitzen von Triäthylisoamylammoniumhydroxyd (A. W. HOFMANN, A. 78, 281). Aus Isoamylamin und Äthyljodid, neben Äthylisoamylamin, das mittels seiner Nitrosoverbindung beseitigt wird (DURAND, Bl. [3] 17, 407). — Farblose, pyridinartig riechende Flüssigkeit (D.).  $Kp$ : 155° (korr.) (D.), 154° (H.). Wenig löslich in Wasser; die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temp.

ab (D.). —  $2 C_9 H_{11} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln (H.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Methyläthylisoamylammoniumhydroxyd**  $C_{10} H_{23} ON = C_5 H_{11} \cdot N(CH_3)(C_2 H_5)_2 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Diäthylisoamylamin und Methyljodid; es gibt mit Silberoxyd die Ammoniumbase (A. W. HOFMANN, A. 78, 283). — Die freie Base ist in Wasser mit stark alkalischer Reaktion leicht löslich. Sie zerfällt bei der Destillation in Äthylen, Wasser und Methyläthylisoamylamin. —  $2 C_{10} H_{23} N \cdot Cl + PtCl_4$ .

**Triäthylisoamylammoniumhydroxyd**  $C_{11} H_{27} ON = C_5 H_{11} \cdot N(C_2 H_5)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Triäthylamin und Isoamyljodid; es gibt mit Silberoxyd in Wasser die Ammoniumbase (A. W. HOFMANN, A. 78, 279). — Die Ammoniumbase ist ein Sirup, in Wasser mit alkal. Reaktion löslich. Sie zerfällt bei der Destillation in Äthylen, Wasser und Diäthylisoamylamin. — Salze:  $C_{11} H_{27} N \cdot I$ . Krystalle. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Äther. —  $2 C_{11} H_{27} N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln.

**Propylisoamylamin**  $C_8 H_{19} N = C_5 H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Überleiten eines äquimolekularen Gemisches von Propylamin und Isoamylalkohol in Dampfform über Thorerde  $ThO_2$  bei 350–370° (SABATIER, MAILHE, C. r. 148, 900). Aus Isoamylamin und Propyljodid, neben Dipropylisoamylamin; man isoliert Propylisoamylamin in Form seiner Nitrosoverbindung (FREUNDLER, JUILLARD, C. r. 148, 290). — Flüssig. Kp: 141° (S., M.), 148–149° (F., J.). — Chloroplatinat. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (F., J.).

**[ $\beta$ , $\beta$ -Dibrom-propyl]-isoamylamin (?)**  $C_8 H_{17} NBr_2 = C_5 H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$  (?). B. Aus Isoamyl-[bromallyl]-amin  $C_5 H_{11} \cdot NH \cdot C_3 H_4 Br$  und verd. Bromwasserstoffsäure (PAAL, B. 21, 3195). —  $C_8 H_{17} NBr_2 + HBr$ . Nadeln. F: 150°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**[ $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-propyl]-isoamylamin**  $C_8 H_{17} NBr_2 = C_5 H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 Br$ . B. Man versetzt die eisessigsäure Lösung von Isoamylallylamin erst mit Brom, dann mit konz. Bromwasserstoffsäure (PAAL, B. 21, 3195). — Ölig. —  $C_8 H_{17} NBr_2 + HBr$ . Blättchen (aus Wasser). F: 230–231°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**Dipropylisoamylamin**  $C_{11} H_{25} N = C_5 H_{11} \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Isoamylamin und Propyljodid, neben Propylisoamylamin; man entfernt letzteres in Form seiner Nitrosoverbindung (FREUNDLER, JUILLARD, C. r. 148, 290). — Siedet gegen 180°. — Chloroplatinat. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser.

**Isobutylisoamylamin**  $C_9 H_{21} N = C_5 H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Überleiten eines äquimolekularen Gemisches von Isobutylalkohol und Isoamylamin in Dampfform über Thorerde  $ThO_2$  bei 350–370° (SABATIER, MAILHE, C. r. 148, 900). — Flüssig. Kp: 158–160°.

**Diisoamylamin**  $C_{10} H_{23} N = (C_5 H_{11})_2 NH$ .

**Individuelles Diisoamylamin**  $C_{10} H_{23} N = [(CH_2)_4 CH \cdot CH_2 \cdot CH_3]_2 NH$ . B. Aus reinem Isoamylchlorid mit alkoh. Ammoniak bei 140–150°, neben Mono- und Triisobutylamin (PLIMPTON, Soc. 39, 332). — Flüssig. Kp: 185–186°. D°: 0,7878; D<sup>14</sup>: 0,7776. Unlöslich in Wasser. —  $C_{10} H_{23} N + HCl$ . Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Äther. — Chlorosulfat. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat. Prismen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

**Gewöhnliches Diisoamylamin**  $C_{10} H_{23} N = (C_5 H_{11})_2 NH$ . B. Aus Isoamylchlorid und wäBr. Ammoniak bei 150–170° (H. MALBOT, A. ch. [6] 18, 503). Aus Isoamylbromid und alkoh. Ammoniak (CUSTER, B. 12, 1333; vgl. A. W. HOFMANN, A. 79, 21). Aus Isoamylamin und Isoamylbromid (A. W. Ho.). Durch Überleiten der Dämpfe von Isoamylalkohol zusammen mit  $NH_3$  über Thorerde  $ThO_2$  bei 350–370° (SABATIER, MAILHE, C. r. 148, 900). Durch Destillation von isoamylschwefelsäurem Kalium mit Kaliumcyanat und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (WURTZ, A. ch. [3] 30, 493; SILVA, C. r. 64, 1299; Z. 1867, 467). — Kp: 178–180° (SILVA), 185–187° (BELL, B. 10, 1867), 186° (SABATIER, MAILHE), 187° (CUSTER). D°: 0,7825 (SILVA); D<sup>14</sup>: 0,7672 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 218).  $n_D^{20}$ : 1,42059;  $n_D^{25}$ : 1,42289;  $n_D^{30}$ : 1,43317 (BRÜHL). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1666,9 Cal., bei konstantem Vol.: 1663,9 Cal. (LEMOULT, C. r. 143, 748; A. ch. [8] 10, 415). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $9,6 \times 10^{-4}$  (BRÉDIGE, Ph. Ch. 18, 298). Dielektr.-Konst.: MATHEWS, C. 1906 I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 9, 99. — Geschwindigkeit der Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, A. 345, 271; vgl. V., A. 345, 257. Diisoamylamin liefert mit 1,5-Dibrom-pentan Diisoamyl-piperidiniumbromid  $CH_2 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(C_5 H_{11})_2 Br$  (v. BRAUN, B. 41, 2160). Physiologische Wirkung des Diisoamylamins: HILDEBRANDT, A. Ph. 54, 133.

$C_{10} H_{23} N + HCl$ . Blätter (aus viel verd. Salzsäure). F: 276° (HALFFAAR, B. 36, 1676). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 3,386 Tle. (BERG, A. ch. [7] 8, 305). Ziemlich löslich in Alkohol (MALBOT, A. ch. [6] 13, 504). —  $C_{10} H_{23} N + HBr + Br$ . B. Aus dem Amin und Brom in

ätherischer Lösung (NORRIS, KIMBERLEY, *Am.* 20, 62). Rotes Öl. —  $C_{10}H_{23}N + HI$ . Blättchen (MALBOT). —  $C_{10}H_{23}N + HI + I_2$  (NORRIS, FRANKLIN, *Am.* 21, 508). —  $2C_{10}H_{23}N + H_2W_6O_{14}$ . Hellgelbe, Methylalkohol enthaltende Nadeln (aus Methylalkohol). Wird beim Entfernen der Mutterlauge unter Verlust des Krystallmethylalkohols undurchsichtig. Schwer löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol (EKELEY, *Am. Soc.* 31, 666). — Cyanid  $C_{10}H_{23}N + HCN$ . Weiß, krystallinisch. Schmilzt unscharf bei 68–70°. Bei gewöhnlicher Temp. sehr unbeständig (MICHAEL, HIBBERT, A. 364, 72). — Acetat  $C_{10}H_{23}N + C_2H_3O_2$ . Sehr zerfließliche Krystalle. F: 92–93° (ZOPPELLARI, G. 26 I, 258). — Cyanat. Umlagerung in Diisoamylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln: MICHAEL, HIBBERT, A. 364, 142. — Rhodanid, Campherähnliche Krystalle. F: 208–209°; ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SPICA, CARRARA, G. 21 I, 423; vgl. SALKOWSKI, B. 26, 2506; WALLACH, B. 32, 1874). —  $C_{10}H_{23}N + H_4Fe(CN)_6$ . Fast farblose, würfelförmige Krystalle (aus Methylalkohol), die sich an der Luft trüben und rasch grün werden. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Methylalkohol (CHRÉTIEN, C. r. 135, 902). —  $3C_{10}H_{23}N + H_3Fe(CN)_6$ . Gelbe Nadeln oder Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol (CH.). —  $2C_{10}H_{23}N + H_3Fe(CN)_6$ . Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (CH.). —  $C_{10}H_{23}N + HCl + FeCl_3$ . Gelbes Krystallpulver. Sintert oberhalb 170° und schmilzt dann allmählich (SCHOLTZ, Ar. 247, 539). —  $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SILVA).

**Triisoamylamin**  $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$ .

*Individuelles Triisoamylamin*  $C_{15}H_{33}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_3N$ . B. Aus reinem Isoamylchlorid mit alkoh. Ammoniak bei 140–150°, neben Mono- und Diisoamylamin (PLIMPTON, Soc. 39, 332). — Flüssig. Kp: 237°. D<sup>20</sup>: 0,7882. —  $C_{15}H_{33}N + HCl$ . Schuppen. Löslich in Alkohol und Äther, weniger in Wasser. — Chloraurat. Prismen (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

*Gewöhnliches Triisoamylamin*  $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$ . B. Aus Isoamylchlorid mit wäbr. Ammoniak bei 150–170° (H. MALBOT, A. ch. [6] 13, 503). Durch Destillation von isoamylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (?) (WURTZ, A. ch. [3] 30, 493; SILVA, C. r. 64, 1302; Z. 1867, 458). Aus Diisoamylamin und Isoamylbromid (A. W. HOFMANN, A. 79, 22). Aus Tetraisoamylammoniumhydroxyd durch Destillation (A. W. H.). Aus Isovaleraldehyd (20 g), Ammoniumformiat (30 g) und Ameisensäure (D: 1,2; 10 ccm) durch 3-stdg. Erhitzen auf 130° (WALLACH, A. 343, 68). — Flüssig. Kp: 265–270° (WALLACH), 257° (A. W. H.), 233–236° (MA.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2456,3 Cal., bei konstantem Vol.: 2452,1 Cal. (LEMOULT, C. r. 143, 748; A. ch. [8] 10, 420). Salzbildung des Triisoamylamins mit Enolen und Verwendung als Reagens zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten: MICHAEL, SMITH, A. 363, 36. — Geschwindigkeit der Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, A. 345, 272; vgl. V., A. 345, 257. Isoamylchlorid reagiert mit Triisoamylamin bei 180° unter Bildung von Amylen und Triisoamylammoniumchlorid (MA., A. ch. [6] 13, 558). Isoamyljodid erzeugt bei 180° Diisoamylammoniumjodid und Amylen, bei höchstens 150° und namentlich in Gegenwart von Alkohol Tetraisoamylammoniumjodid (MA.). —  $C_{15}H_{33}N + HCl$ . Krystallmasse (A. W. H.). —  $C_{15}H_{33}N + HCl + H_2O$  (MA.). —  $C_{15}H_{33}N + H_3Fe(CN)_6$ . Weißer, krystallinischer, an der Luft sich schnell grün färbender Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (CHRÉTIEN, C. r. 135, 903). —  $3C_{15}H_{33}N + H_3Fe(CN)_6$ . Gelbe Krystalle. Leicht löslich (CH.). —  $C_{15}H_{33}N + H_3Fe(CN)_6 + H_2O$ . Gelbe Krystalle. Leicht löslich (CH.). —  $C_{15}H_{33}N + HCl + FeCl_3$ . Gelbe Nadeln (SCHOLTZ, Ar. 247, 539). —  $2C_{15}H_{33}N + 2HCl + PtCl_4$ . Prismen (SILVA).

**Tetraisoamylammoniumhydroxyd**  $C_{20}H_{45}ON = (C_5H_{11})_4N \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Triisoamylamin und Isoamyljodid (A. W. HOFMANN, A. 79, 24); ferner aus Isoamyljodid beim Erhitzen mit wäbr. Ammoniak (A. W. H.; MALBOT, A. ch. [6] 13, 506). Das Jodid gibt mit Silberoxyd in Wasser die Ammoniumbase (A. W. H.). — Zerfließliche Masse; bildet ein krystallisiertes Hydrat (A. W. H.). — Salze.  $C_{20}H_{44}N \cdot I$ . Monoklin prismatisch (v. LANG, J. 1867, 491; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 198). Schwer löslich in Wasser (A. W. H.). —  $C_{20}H_{44}N \cdot O \cdot NO_2$ . Krystallographische Bestimmung: v. L. —  $2C_{20}H_{44}N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orange-gelbe Nadeln (A. W. H.).

**Oxymethyl-isoamylamin, Isoamylaminomethanol, Isoamylaminomethylalkohol**  $C_6H_{13}ON = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Isoamylamin und Formaldehydlösung (HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 28, 365; Bl. [3] 13, 157). — Flüssig. D<sup>20</sup>: 0,8922.

**Oxymethyl-diisoamylamin, Diisoamylaminomethanol, Diisoamylaminomethylalkohol**  $C_{11}H_{25}ON = (C_5H_{11})_2N \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Diisoamylamin mit Formaldehydlösung (HENRY, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 28, 374; Bl. [3] 13, 158). — D<sup>20</sup>: 0,8236.

**Äthyliden-isoamylamin**  $C_7H_{15}N = C_5H_{11} \cdot N : CH \cdot CH_3$ . B. Aus Acetaldehyd und Isoamylamin (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1200). — Liefert bei der Einw. von Blausäure das Aminonitril  $C_6H_{11} \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot CH_3$ .



**Isoamyliden-isoamylamin**  $C_8H_{11}N = C_6H_{11} \cdot N : CH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus N-Chlor-diisoamylamin und 1 Mol.-Gew. alkoh. Natronlauge (BERG, *C. r.* 114, 483; *A. ch.* [7] 3, 346). Aus Isovaleraldehyd und Isoamylamin (BR.). — Flüssig.  $K_{p_{760}}$ : 180,5° (BR.).  $D_4^{20}$ : 0,7724 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n_D^{20}$ : 1,42325;  $n_D^{25}$ : 1,42576;  $n_D^{30}$ : 1,43676 (BR.).

**Önanthyliden-isoamylamin**  $C_{13}H_{21}N = C_6H_{11} \cdot N : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Isoamylamin und Önanthol (H. SCHIFF, *A.* 140, 93). — Gelbes Öl. Destilliert nicht unzersetzt (SCH.). — Ergibt beim Schütteln mit konz. Natriumdisulfidlösung eine in Blättchen krystallisierende, in Wasser sehr wenig lösliche Disulfidverbindung von der Zusammensetzung  $C_6H_{11} \cdot NH \cdot CH(O \cdot SO_2Na) \cdot C_6H_{11}$  (HENRY, DEWAELE, *C.* 1904 II, 945).

**Isoamylisocyanid, Isoamylcarbylamin**  $C_8H_{11}N = C_6H_{11} \cdot N : C <$ . *B.* Aus Isoamylamin mit Chloroform und Ätzkali (A. W. HOFMANN, *A.* 146, 109). Aus Isoamyljodid und Silbercyanid (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] 14, 415). —  $K_p$ : 137° (A. W. H.), 139–140° (G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 948,15 Cal. (G.; vgl. LEMOULT, *C. r.* 148, 1603). —  $C_6H_{11}N + AgCN$ . Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1071,0 Cal. (G., *A. ch.* [8] 14, 428).

**Ameisensäure-isoamylamid, N-Isoamyl-formamid, Formylisoamylamin**  $C_8H_{13}ON = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Durch Kochen von Isoamylamin mit 77%iger Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 515). —  $K_{p_{10}}$ : 123,5–124°;  $D_4^{20}$ : 0,9049;  $D_4^{25}$ : 0,9013;  $n_D^{20}$ : 1,44513;  $n_D^{25}$ : 1,43870;  $n_D^{30}$ : 1,44133;  $n_D^{35}$ : 1,45298 (O. SCH., *B.* 36, 2475; *Ph. Ch.* 58, 523).

**Ameisensäure-diisoamylamid, N,N-Diisoamyl-formamid, Formyldiisoamylamin**  $C_{11}H_{21}ON = (C_6H_{11})_2N \cdot CHO$ . *B.* Aus Diisoamylamin durch Kochen mit 77%iger Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 517). — Farblose Flüssigkeit.  $K_{p_{11}}$ : 139–140°;  $K_{p_{13}}$ : 132° bis 132,6°;  $D_4^{20}$ : 0,8688;  $D_4^{25}$ : 0,8663;  $n_D^{20}$ : 1,44617;  $n_D^{25}$ : 1,44217;  $n_D^{30}$ : 1,44458;  $n_D^{35}$ : 1,45598 (O. SCH., *B.* 36, 2476; *Ph. Ch.* 58, 517, 523).

**Essigsäure-isoamylamid, N-Isoamyl-acetamid, Acetylisoamylamin**  $C_9H_{15}ON = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Isoamylamin in ätherischer Lösung (SLOSSON, *Am.* 29, 311). — Öl.  $K_p$ : 230–232° (S.), 238° (PAAL, LOWITSCH, *B.* 30, 879). — Chloroplatinat. Bläßgelb (S.).

**Isovaleriansäure-diisoamylamid, N,N-Diisoamyl-isovaleramid, Isovaleryldiisoamylamin**  $C_{15}H_{27}ON = (C_6H_{11})_2N \cdot CO \cdot C_4H_9$ . *B.* Aus Isovaleriansäureanhydrid und Diisoamylamin (LIEBRECHT, D. R. P. 129967; *C.* 1903 I, 959). Aus Isovaleriansäureester durch Erhitzen mit Diisoamylamin (L.). Aus Isovaleramid durch Erhitzen mit Diisoamylamin (L.). — Flüssigkeit von schwachem Geruch.  $K_p$ : 270–275°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

**Oxalsäure-mono-isoamylamid, N-Isoamyl-oxamidsäure**  $C_7H_{13}O_3N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Das Isoamylaminsalz bildet sich als Nebenprodukt, wenn man Isoamylamin mit Wasser und Oxalsäurediäthylester schüttelt, neben N,N-Diisoamyl-oxamid als Hauptprodukt; man gewinnt es aus den Mutterlaugen des letzteren durch Eindampfen und führt es mit  $CaCl_2$  in das Calciumsalz über (BERG, *A. ch.* [7] 3, 306). —  $Ca(C_6H_{11}O_2N)_2 + H_2O$ . Nadeln. —  $Ca(C_6H_{11}O_2N)_2 + 2H_2O$ . Tafeln. — Isoamylaminsalz  $C_6H_{11}O_2N + C_6H_{11} \cdot NH_2 + 1H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser.

**Oxalsäure-amid-isoamylamid, N-Isoamyl-oxamid**  $C_7H_{14}O_2N_2 = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Oxydation von 2-Isobutyl-1-isoamyl-glyoxalin  $\begin{matrix} CH \cdot N : C \cdot C_6H_{11} \\ | \\ CH - N \cdot C_6H_{11} \end{matrix}$  (Syst. No. 3468) mit Wasserstoffsuperoxydlösung (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* 17, 1296). — Sublimiert leicht in Nadeln.  $F$ : 180–181°.

**Oxalsäure-bis-isoamylamid, N,N'-Diisoamyl-oxamid**  $C_{12}H_{24}O_2N_2 = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ . *B.* Durch Schütteln von Isoamylamin mit Oxalsäurediäthylester und Wasser (BERG, *A. ch.* [7] 3, 305). — Nadeln (aus Alkohol).  $F$ : 136° (B.), 128–129° (WALLACH, SCHULZE, *B.* 13, 516).

**Dithiooxalsäure-bis-isoamylamid, N,N'-Diisoamyl-dithiooxamid**  $C_{12}H_{24}N_2S_2 = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_{11}$  bezw.  $C_6H_{11} \cdot N : C(SH) \cdot C(SH) : N \cdot C_6H_{11}$ . *B.* Aus Dithiooxamid (Bd. II, S. 565) durch Erwärmen mit Isoamylamin und Alkohol (WALLACH, *A.* 262, 362). — Rote Prismen.  $F$ : 60°.

**Kohlensäure-äthylester-isoamylamid, N-Isoamyl-carbaminsäure-äthylester, N-Isoamyl-urethan**  $C_8H_{17}O_2N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Isoamylamin und 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester in Äther unter Kühlung (CUSTER, *B.* 12, 1329). Aus gleichmolekularen Mengen Isoamylamin und Chlorameisensäureäthylester mit Soda-lösung unter Kühlung (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 516). — Dickflüssiges bitterschmeckendes

Öl (C.). Kp: 218° (C.); Kp<sub>12</sub>: 122–123°; Kp<sub>14</sub>: 101–102° (O. SCH., B. 36, 2476; PA. CH. 58, 516). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9322; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,43033; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,43256; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,44285 (O. SCHMIDT, B. 36, 2476; PA. CH. 58, 523). — Isoamylurethan erzeugt Kopfschmerz und Brechreiz (O. SCH.).

**N-Isoamyl-harnstoff** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>. B. Aus Isoamylisocyanat (S. 186) und NH<sub>3</sub> (CUSTER, B. 12, 1330; vgl. WURTZ, A. 139, 330). Aus Isoamylammoniumchlorid und Kaliumcyanat (DIXON, Soc. 67, 564). — Strahlige Krystalle. F: 89–91° (C.), 92–93,5° (D.). Schwer löslich in Wasser (C.). — Das Nitrat ist schwer löslich in Wasser (C.).

**N,N'-Diisoamyl-harnstoff** C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CO·NH·C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. B. Durch Kochen von Isoamylisocyanat mit Isoamylamin in Alkohol (CUSTER, B. 12, 1331). — Nadeln. F: 37–39°. Kp: 270°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

**N-Isoamyl-N'-isocapronyl-harnstoff** C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CO·NH·CO·C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. B. Aus Isocapronamid (Bd. II, S. 329) mit Brom und Natronlauge (A. W. HOFMANN, B. 16, 758). — Blättchen. F: 94°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

**Isoamylcyanamid** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CN. B. Man gibt zu einer Lösung von Isoamylamin in Essigester eine konz. wäßr. Lösung von KCN und fügt nach dem Abkühlen auf 5–10° eine Lösung von Brom in Essigester hinzu (Mc KEE, Am. 36, 212). — Öl.

**N-Isoamyl-thioharnstoff** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>S = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CS·NH<sub>2</sub>. B. Aus Isoamylammoniumchlorid und Kaliumrhodanid (DIXON, Soc. 67, 559). — Monoklin prismatisch (ARZBUNI, Ann. d. Physik 152, 284; J. 1874, 798; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 557). F: 93° (A. W. HOFMANN, B. 3, 264).

**N-Methyl-N'-isoamyl-thioharnstoff** C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>S = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CS·NH·CH<sub>3</sub>. B. Aus Methylsenföl und Isoamylamin in Alkohol (DIXON, Soc. 63, 323). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75–76°.

**N-Äthyl-N'-isoamyl-thioharnstoff** C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>S = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CS·NH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Äthylsenföl und Isoamylamin in Alkohol (D., Soc. 63, 323). — Krystallinisch. F: 45–46°.

**N-(d-sek.-Butyl)-N'-isoamyl-thioharnstoff** C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>S = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CS·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus d-sek.-Butylsenföl und Isoamylamin in alkoh. Lösung (URBAN, Ar. 243, 61). — Gelbliche Krystallmasse. F: 43–44° (unscharf). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +21,16° (in n<sub>s</sub>-alkoh. Lösung), +20,16° (in n<sub>s</sub>-Chloroformlösung).

**N,N'-Diisoamyl-thioharnstoff** C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>S = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CS·NH·C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. B. Man kocht Isoamylamin mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung, solange noch H<sub>2</sub>S entweicht (DIXON, Soc. 63, 322). — Prismen (aus Alkohol). F: 72–73°.

**N-Isoamyl-dithiocarbamidsäure** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CS·SH. B. Das Isoamylaminsalz entsteht beim Vermischen von CS<sub>2</sub> mit Isoamylamin und wasserfreiem Äther; es wird mit Salzsäure zerlegt (A. W. HOFMANN, J. 1859, 379). — Allmählich erstarrendes Öl (H.). — Isoamylaminsalz C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N + C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub>. Blättchen (H.). F: 108–109° (v. BRAUN, B. 35, 822). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther, leicht in Alkohol (H.).

**N-Isoamyl-dithiocarbamidsäure-äthylester, N-Isoamyl-dithiourethan** C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CS·S·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Isoamylamin, Schwefelkohlenstoff und Äthyljodid (v. BRAUN, B. 35, 3382). — Flüssig. Kp<sub>15</sub>: 167–168°. Bleibt beim Erhitzen unter Druck unverändert.

**N,N'-Diisoamyl-thiuramdisulfid** C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = [C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·NH·CS·S]·2. B. Aus eiskalter alkoh. Lösung von Isoamylamin und Schwefelkohlenstoff mit Jod (v. BRAUN, B. 35, 822). — F: 61–62° (v. B., B. 35, 822). — Zersetzt sich innerhalb weniger Wochen unter Bildung eines nach Isoamylsenföl riechenden Öles (v. B., B. 35, 822). Liefert bei 100° neben beträchtlichen Mengen von N,N'-Diisoamyl-thioharnstoff Isoamylsenföl (v. B., B. 35, 822). Liefert mit Allyljodid hauptsächlich ein Gemenge von Isoamylsenföl, Diallylsulfid, Diallyldisulfid und einer im Vakuum bei 115–130° siedenden Fraktion, die wahrscheinlich N,N'-Diisoamyl-S-S'-diallyl-isothiuramdisulfid darstellt (v. B., B. 36, 2268).

**N-Methyl-N-isoamyl-harnstoff** C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·N(CH<sub>3</sub>)·CO·NH<sub>2</sub>. B. Aus salzsauerm Methylisoamylamin beim Erwärmen mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (STOERMER, v. LEPEL, B. 29, 2119). — Schuppen (aus Benzol + Ligroin). F: 122°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

**[s-Brom-n-amy]-isoamyl-cyanamid** C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Br = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·N(CN)·[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>Br. B. Aus 1-Isoamyl-piperidin und Bromcyan (v. BRAUN, B. 40, 3928). — Nicht destillierbares, hellgefärbtes Öl. Löslich in Äther.

**N,N-Diisoamyl-carbamidsäure-äthylester, N,N-Diisoamyl-urethan** C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N = (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>N·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Diisoamylamin und Chlorameisensäureäthylester (CUSTER, B. 12, 1334) in Gegenwart von Soda unter Kühlung (O. SCHMIDT, Ph. Ch. 58, 518). — Öl. Erstarrt nicht bei –20° (C.). Kp: 246–247° (C.); Kp<sub>14</sub>: 129–130° (O. SCH., B. 36, 2477; PA. CH. 58, 518, 524). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8835; D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,88038; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,43169; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,43398; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,44415 (O. SCH.).

**N,N-Diisocamyl-harnstoff**  $C_{11}H_{23}ON_2 = (C_5H_{11})_2N \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus schwefelsaurem Diisocamylamin und KCNO durch Erwärmen in wäbr. Lösung (Mc KEE, *Am.* 42, 17). Aus O-Methyl-N,N-diisocamyl-isoharnstoff  $(C_5H_{11})_2N \cdot C(O \cdot CH_3) \cdot NH$  beim Erwärmen mit Salzsäure (Mc KEE). — Öl. — Oxalat  $2C_{11}H_{23}ON_2 + H_2C_2O_4$ . Vierseitige Prismen. Schmilzt bei  $102,5^\circ$  unter Gasentwicklung.

**N,N,N'-Triisocamyl-harnstoff**  $C_{16}H_{34}ON_3 = (C_5H_{11})_3N \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_{11}$ . B. Aus Isoamylisocyanat und Diisocamylamin (CUSTER, *B.* 12, 1331). — Zähflüssigkeit. Kp:  $260^\circ$ .

**N,N,N',N'-Tetraisocamyl-harnstoff**  $C_{21}H_{44}ON_4 = (C_5H_{11})_4N \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_2$ . B. Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf eine äther. Lösung von Diisocamylamin; man fraktioniert das Reaktionsprodukt (CUSTER, *B.* 12, 1332). — Dickflüssiges Öl von unangenehmem Geruch. Kp:  $240-241^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

**O-Methyl-N,N-diisocamyl-isoharnstoff**  $C_{11}H_{23}ON_2 = (C_5H_{11})_2N \cdot C(O \cdot CH_3) \cdot NH$ . B. Aus methylalkoh. Natriumäthylat und Diisocamylcyanamid (Mc KEE, *Am.* 42, 17). — Öl. Kp:  $125^\circ$ ;  $K_{P_{12}}$ :  $133^\circ$ ;  $K_{P_{20}}$ :  $153^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,8860. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in 1500 Tln. Wasser bei  $15^\circ$ . — Gibt beim Erhitzen mit wäbr. Salzsäure N,N-Diisocamyl-harnstoff und Methylchlorid. —  $C_{11}H_{23}ON_2 + HCl$ . Schmilzt bei  $104^\circ$  unter Gasentwicklung. Geht beim Erhitzen und langsamer bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Methylchlorid in N,N-Diisocamyl-harnstoff über.

**O-Äthyl-N,N-diisocamyl-isoharnstoff**  $C_{13}H_{27}ON_2 = (C_5H_{11})_2N \cdot C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH$ . B. Aus alkoh. Natriumäthylat und Diisocamylcyanamid (Mc KEE, *Am.* 42, 17). — Öl.  $K_{P_{12}}$ :  $158^\circ$ . — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in N,N-Diisocamyl-harnstoff über. —  $C_{13}H_{27}ON_2 + HCl$ . Nadeln. Schmilzt bei  $125^\circ$  unter Entwicklung von Methylchlorid. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

**Diisocamylcyanamid**  $C_{11}H_{23}N_2 = (C_5H_{11})_2N \cdot CN$ . B. Aus Bromcyan und Diisocamylamin in Äther (WALLACH, *B.* 32, 1873). Aus N-Chlor-diisocamylamin und Kaliumcyanid (BERG, *Bl.* [3] 7, 547; *A. ch.* [7] 3, 356). Aus Diisocamylamin mit Kaliumcyanidlösung und Brom (Mc KEE, *Am.* 36, 210). — Flüssig. Erstarrt bei  $-50^\circ$  (BE.).  $K_{P_{20}}$ :  $144^\circ$  (BE.);  $K_{P_{12}}$ :  $134^\circ$  (Mc KEE);  $K_{P_{10}}$ :  $130-132^\circ$  (W.).  $D_4^{20}$ : 0,8461 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 18, 218).  $n_D^{20}$ : 1,43691;  $n_D^{25}$ : 1,43915;  $n_D^{30}$ : 1,44938 (BR.).

**N,N-Diisocamyl-thiocarbamidsäure-chlorid**  $C_{11}H_{23}NCIS = (C_5H_{11})_2N \cdot CS \cdot Cl$ . B. Aus Diisocamylamin mit Thiophosgen (BILLETER, *B.* 26, 1686; vgl. B., *B.* 20, 1629). — Flüssig.  $K_{P_{12}}$ :  $165-170^\circ$ .

**N,N-Diisocamyl-thioharnstoff**  $C_{11}H_{23}N_2S = (C_5H_{11})_2N \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus Diisocamylcyanamid und  $H_2S$  in alkoh. Ammoniak (WALLACH, *B.* 32, 1874). — F:  $63-64^\circ$ .

**N-[d-sek.-Butyl]-N,N'-diisocamyl-thioharnstoff**  $C_{15}H_{31}N_2S = (C_5H_{11})_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_4H_9$ . B. Aus d-sek.-Butylsenföhl und Diisocamylamin in Alkohol (URBAN, *Ar.* 242, 61). — Öl.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+31,13^\circ$  (in  $n/8$ -alkoh. Lösung),  $+22,32^\circ$  (in  $n/8$ -Chloroformlösung).

**N,N-Diisocamyl-selenharnstoff**  $C_{11}H_{23}N_2Se = (C_5H_{11})_2N \cdot CSe \cdot NH_2$ . B. Aus Kalium-selenocyanat und Diisocamylammoniumchlorid (SPICA, CARRARA, *G.* 21 I, 424). — Schuppen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt bei  $171-172^\circ$  unter Zers.

**Isoamylisocyanat, Isoamylisocyanat, Isoamylcarbonimid**  $C_5H_{11}ON = C_5H_{11}N:CO$ . B. Durch Destillation von 2 Tln. isoamylschwefelsaurem Kalium mit 1 Tl. Kaliumcyanat (WURTZ, *J.* 1849, 428). Durch Destillation von Isoamylcarbamidsäureäthylester mit  $P_2O_5$  (CUSTER, *B.* 12, 1329). — Kp:  $134-135^\circ$  (C.). Leichter als Wasser und darin unlöslich (C.). — Wird von einer äther. Triäthylphosphinlösung zu Triisocamylisocyanurat polymerisiert (C.). Liefert mit konz. Salzsäure Isoamylammoniumchlorid (C.). Gibt mit  $NH_3$  Isoamylharnstoff (C.), mit kochendem Alkohol Isoamylcarbamidsäureäthylester (C.).

**Isoamylisothiocyanat, Isoamylsenföhl**  $C_5H_{11}NS = C_5H_{11}N:CS$ . B. Durch Einw. von  $CS_2$  auf Isoamylamin und Kochen des entstandenen Isoamylidithiocarbamidsauren Isoamylamins mit Quecksilberchloridlösung (A. W. HOFMANN, *B.* 1, 173). — Flüssig. Kp:  $183-184^\circ$  (H.),  $182^\circ$  (korr.) (BUFF, *B.* 1, 206).  $D_4^{20}$ : 0,9575;  $D_4^{25}$ : 0,9419;  $D_4^{30}$ : 0,9275 (B.).

**Dithiokohlensäure-dimethylester-isoamylimid**  $C_5H_{11}NS_2 = C_5H_{11}N:C(S \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von 2 Mol.-Gew.  $CH_3I$  auf das Reaktionsprodukt aus 2 Mol.-Gew. Isoamylamin und 1 Mol.-Gew.  $CS_2$  in Alkohol (DELÉPINE, *C. r.* 134, 108; *Bl.* [3] 27, 58, 63). — Flüssig. Kp:  $242-245^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,0137;  $D_4^{25}$ : 1,0008. —  $2C_5H_{11}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . F:  $146^\circ$ .

**Dithiokohlensäure-diäthylester-isoamylimid**  $C_5H_{11}NS_2 = C_5H_{11}N:C(S \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Einw. von 2 Mol.-Gew.  $C_2H_5I$  auf das Reaktionsprodukt aus 2 Mol.-Gew. Isoamylamin und 1 Mol.-Gew.  $CS_2$  in Alkohol (DEL., *C. r.* 134, 108; *Bl.* [3] 27, 58, 63). — Flüssig. Kp:  $260^\circ$ ;  $K_{P_{77}}$ :  $175-180^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,97906;  $D_4^{25}$ : 0,9648. —  $2C_5H_{11}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . F:  $123^\circ$ .

**Unterchlorigsäure-isoamylamid, N-Chlor-isoamylamin, Isoamylchloramin**  $C_5H_{11}NCl = C_5H_{11} \cdot NHCl$ . *B.* Beim Versetzen von (neutralem) salzsaurem Isoamylamin mit 1 Mol.-Gew. einer neutralen Natriumhypochloritlösung (BERG, *Bl.* [3] 3, 687; *A. ch.* [7] 3, 326). — Unangenehm riechendes Öl.  $D_4^{20}$ : 0,968. — Zersetzt sich schnell unter Bildung von salzsaurem Isoamylamin. Verdünnte Säuren bewirken Spaltung in Isoamylaminsalz und Isoamyl-dichloramin.

**Unterchlorigsäure-äthylisoamylamid, N-Chlor-äthylisoamylamin, Äthylisoamylchloramin**  $C_7H_{15}NCl = C_7H_{15} \cdot NHCl$ . *B.* Aus salzsaurem Äthylisoamylamin und Natriumhypochloritlösung (BERG, *Bl.* [3] 17, 298). — Bleibt bei  $-50^\circ$  flüssig.  $Kp_{77}$ :  $72^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,919. — Bei der Destillation mit Salzsäure werden Isovaleraldehyd, Acetaldehyd, Isoamylamin und Äthylamin gebildet.

**Unterchlorigsäure-diisoamylamid, N-Chlor-diisoamylamin, Diisoamylchloramin**  $C_{10}H_{21}NCl = (C_5H_{11})_2NCl$ . *B.* Aus salzsaurem Diisoamylamin und 1 Mol.-Gew. Natriumhypochloritlösung (BERG, *Bl.* [3] 3, 689; *A. ch.* [7] 3, 327). — Erstarrt bei  $-20^\circ$ ;  $Kp_{15}$ :  $89^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,897 (*B.*, *Bl.* [3] 3, 689; *A. ch.* [7] 3, 327). — Gibt mit alkoh. Natronlauge Isoamylidenisoamylamin  $C_5H_{11} \cdot N : C_5H_{11}$  (*B.*, *C. r.* 114, 483; *A. ch.* [7] 3, 346). Liefert mit Kaliumcyanidlösung Diisoamylcyanamid (*B.*, *C. r.* 114, 484; *A. ch.* [7] 3, 356).

**N-Chlor-N-isoamyl-acetamid, N-Chlor-acetylisoamylamin**  $C_7H_{14}ONCl = C_5H_{11}NCl \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetylisoamylamin und unterchloriger Säure (STIEGLITZ, SLOSSON, *B.* 34, 1615; *Am.* 29, 311). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf N-Chlor-isoamylamin in Eisessig (Str., *SL.*). — Scharf riechendes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Ziemlich beständig gegen warmes Wasser und Eisessig.

**N,N-Dichlor-isoamylamin, Isoamylidichloramin**  $C_5H_{11}NCl_2 = C_5H_{11} \cdot NCl_2$ . *B.* Beim Destillieren von salzsaurem Isoamylamin mit einem großen Überschuss von Chlorkalk (mit Wasser zu einem Brei angerührt) (BERG, *Bl.* [3] 3, 688; *A. ch.* [7] 3, 326). — Goldgelbes, heftig riechendes Öl.  $Kp_{28}$ :  $65^\circ$ ;  $Kp_{14}$ :  $58^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 1,063;  $D_{15}^{25}$ : ca. 1 (*Bz.*).  $D_4^{20}$ : 1,0273 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 216).  $n_D^{20}$ : 1,44110;  $n_D^{25}$ : 1,44381;  $n_D^{30}$ : 1,45611 (*Bz.*). — Viel beständiger als N-Chlor-isoamylamin; wird von kalten, verd. Säuren nicht angegriffen (*Bz.*).

**N,N-Dibrom-isoamylamin, Isoamylidibromamin**  $C_5H_{11}NBr_2 = C_5H_{11} \cdot NBr_2$ . *B.* Aus Isoamylamin und N-Brom-acetamid (SELIWANOW, *B.* 26, 426). — Rotbraunes Öl. — Zersetzt sich beim Destillieren mit Wasserdampf. Reagiert bei Gegenwart von Wasser wie unterbromige Säure.

**Schwefelsäure-mono-isoamylamid, Isoamylamin-N-sulfonsäure, N-Isoamylsulfamidsäure**  $C_5H_{11}O_3NS = C_5H_{11} \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Isoamylaminsalz entsteht bei 3–4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Sulfamidsäure mit 6 Tln. Isoamylamin auf  $105^\circ$  im Rohr (PAAL, JÄNICKE, *B.* 28, 3166). — Isoamylaminsalz  $C_5H_{11}O_3NS + C_5H_{11} \cdot NH_2$ . Blättchen.  $F$ :  $110^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Schwefelsäure-mono-diisoamylamid, Diisoamylamin-N-sulfonsäure, N,N-Diisoamylsulfamidsäure**  $C_{10}H_{21}O_3NS = (C_5H_{11})_2N \cdot SO_3H$ . *B.* Aus (2 Mol.-Gew.) Diisoamylamin, gelöst in Chloroform und (1 Mol.-Gew.) Chlorsulfonsäure (W. TRAUBE, *B.* 24, 363). — Krystallinisch.  $F$ :  $98^\circ$ . Etwas löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol. — Wird bei kurzem Kochen mit Wasser oder Säuren nicht zersetzt.

**Salpetrigsäure-methylisoamylamid, N-Nitroso-methylisoamylamin, Methylisoamylnitrosamin**  $C_6H_{14}ON_2 = C_5H_{11} \cdot N(NO) \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsaurem Methylisoamylamin mit  $NaNO$ , in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure (STOERMER, v. LEFEL, *B.* 29, 2120). — Gelbes Öl.  $Kp$ :  $206^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**N-Nitroso-äthylisoamylamin, Äthylisoamylnitrosamin**  $C_7H_{16}ON_2 = C_5H_{11} \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus rohem salzsaurem Äthylisoamylamin mit Natriumnitrit in Wasser (DURAND, *Bl.* [3] 17, 406). — Dicke goldgelbe Flüssigkeit. Riecht gleichzeitig nach Amylverbindungen und nach Pfefferminze.  $Kp_{28}$ :  $144^\circ$ . Leicht löslich in Wasser.

**N-Nitroso-diisoamylamin, Diisoamylnitrosamin**  $C_{10}H_{21}ON_2 = (C_5H_{11})_2N \cdot NO$ . *B.* Aus Diisoamylamin in Eisessiglösung mit konz. Kaliumnitritlösung (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 518). Aus Diisoamylamin und Nitrosylchlorid unter Kühlung (SSOLONINA, *Zh.* 30, 449; *C.* 1898 II, 888). — Gelbes Öl.  $Kp_{28-29}$ :  $137-138^\circ$  (Ss.);  $Kp_{15}$ :  $137-137,5^\circ$ ;  $Kp_{14}$ :  $131,6^\circ$  bis  $132^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,88720;  $D_4^{25}$ : 0,8839;  $n_D^{20}$ : 1,44534;  $n_D^{25}$ : 1,44811;  $n_D^{30}$ : 1,46068 (O. SCH., *B.* 36, 2477; *Ph. Ch.* 58, 525). Leicht löslich in Salzsäure, schwer in kaltem Wasser (Ss.).

**N-Nitroso-isoamylacetamid, N-Nitroso-N-acetyl-isoamylamin**  $C_7H_{14}O_2N_2 = C_5H_{11} \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Essigsäureisoamylamid und salpetriger Säure in Eisessiglösung (PAAL, LOWITZSCH, *B.* 30, 879). — Gelbes Öl.

**Salpetersäure-isoamylamid, N-Nitro-isoamylamin**  $C_5H_{11}O_2N_2 = C_5H_{11} \cdot NH \cdot NO_2$   
a. Isoamylnitramin, Syst. No. 395.

Phosphorsäure-dichlorid-diisocamylamid, „Diisocamylamin-N-oxychlorphosphin“  $C_{12}H_{25}ONCl_2P = (C_6H_{13})_2N \cdot POCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Diisocamylamin und 1 Mol.-Gew.  $POCl_3$  in Äther (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 713). — Öl.  $Kp_{12}$ :  $150^\circ$ .  $D_{15}^{25}$ : 1,0804.

Thiophosphorsäure-dichlorid-diisocamylamid, „Diisocamylamin-N-sulfochlorphosphin“  $C_{12}H_{25}NCl_2SP = (C_6H_{13})_2N \cdot PSCl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Diisocamylamin und 1 Mol.-Gew.  $PSCl_3$  bei  $100-120^\circ$  (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 29, 715). — Goldgelbes Öl.  $Kp_{10}$ :  $160-163^\circ$ .  $D_{15}^{25}$ : 1,0288.

8. 1-Amino-2,2-dimethyl-propan,  $\alpha$ -Amino- $\beta,\beta$ -dimethyl-propan, [tert.-Butylcarbin]-amin, [tert.-Butyl-methyl]-amin  $C_6H_{13}N = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Trimethylacetonitril, gelöst in 10 Tln. absol. Alkohol, durch Natrium (FREUND, LENZE, B. 23, 2867; 24, 2156; TISSIER, A. ch. [6] 29, 373). Neben wenig tert. Butylcarbinol aus Trimethylacessigsäureamid durch Reduktion mit Natrium in Äthylalkohol oder sek. Octylalkohol (SCHUBLE, LÖRBL, M. 25, 1095). — Flüssig.  $Kp$ :  $82-83^\circ$  (F., L.),  $81-82^\circ$  (T.). — Liefert mit salpetriger Säure Dimethyläthylcarbinol (F., L.; T., A. ch. [6] 29, 335). —  $C_6H_{13}N + HCl$  (F., L.). —  $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$ . Citronengelbe Nadeln (F., L.). —  $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (F., L.).

Oxalsäure-bis-[(tert.-butyl-methyl)-amid], N,N'-Bis-[tert.-butyl-methyl]-oxamid  $C_{12}H_{25}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ . B. Beim Kochen von [tert.-Butylcarbin]-amin mit Oxalsäurediäthylester in Äther (FREUND, LENZE, B. 23, 2868; 24, 2159). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $165^\circ$ . Leicht löslich in heißem Alkohol.

N-[tert.-Butyl-methyl]-harnstoff  $C_6H_{13}ON_2 = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsauerm [tert.-Butylcarbin]-amin und Kaliumcyanat beim Eindampfen der wäßr. Lösung (FREUND, LENZE, B. 23, 2867; 24, 2157). — Nadelchen (aus Äther). F:  $145^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin.

## 6. Amine $C_6H_{15}N$ .

1. 1-Amino-hexan,  $\alpha$ -Amino-hexan, prim. n-Hexylamin  $C_6H_{15}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von 1-Nitro-hexan mit Eisenfeile und Essigsäure (WORSTALL, Am. 21, 221). Man behandelt Methyl-n-hexyl-ketoxim mit  $PCl_5$  (und Äther) und dann mit Wasser und kocht das in der Ätherschicht befindliche Acetyl-n-hexylamin mit Kalilauge (HANTZSCH, B. 24, 4021). — Darst. Man behandelt 1 Mol.-Gew. Önanthesäureamid in alkalischer Lösung (4 Mol.-Gew. Alkali in 5%iger Lösung) mit 1 Mol.-Gew. Brom (FRENTZEL, B. 16, 744; vgl. A. W. HOFMANN, B. 15, 771). — Flüssig.  $Kp$ :  $128-130^\circ$  (A. W. Ho.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1026,1 Cal. (LEMOULT, C. r. 143, 747; A. ch. [8] 10, 408).

Tri-n-hexyl-amin  $C_{18}H_{39}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2)_3N$ . B. Bei der Destillation von Önantholammoniumdisulfit mit 3 Tln. Calciumoxyd und 1 Tl. Calciumhydroxyd (PETERSEN, GÖSSMANN, A. 101, 310; P., A. 102, 312). Beim Erhitzen von Önantholammoniumdisulfit im Druckrohr auf  $260-270^\circ$  (P., A. 102, 313). —  $Kp$ :  $260^\circ$  (P., G.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (P., G.). — Verbindet sich mit Äthyljodid zu Äthyltri-hexylammoniumjodid (P., G.; P.). —  $C_{18}H_{39}N + HCl$ . In Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther (P.). —  $2C_{18}H_{39}N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe oder orangefarbene Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther (P., G.; P.).

Äthyl-tri-n-hexyl-ammoniumjodid  $C_{20}H_{41}NI = (CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2)_3N(C_2H_5)I$ . B. Aus Tri-n-hexyl-amin und Äthyljodid bei  $100^\circ$  im Druckrohr (PETERSEN, GÖSSMANN, A. 101, 313; P., A. 102, 313). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Kohlensäure-äthylester-n-hexylamid, N-n-Hexyl-carbaminsäure-äthylester, N-n-Hexyl-urethan  $C_{12}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus n-Hexylamin und Chlormeisensäureäthylester in Äther unter Eiskühlung (VAN EEP, R. 14, 39). — Flüssig.  $Kp$ :  $232-234^\circ$ ;  $Kp_{10}$ :  $154^\circ$  (VAN E.).  $D_{15}^{25}$ : 0,9231 (VAN E.);  $D_{15}^{25}$ : 0,9226 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 390).  $n_D^{25}$ : 1,43176;  $n_D^{25}$ : 1,43412;  $n_D^{25}$ : 1,44416 (B.).

N-n-Hexyl-harnstoff  $C_{12}H_{25}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus n-Hexylammoniumchlorid und Kaliumcyanat (NORSTEDT, WAHLFORS, B. 25 Ref., 637). — Dünne Blätter. F:  $106,5^\circ$ .

N-n-Hexyl-N'-önanthoyl-harnstoff  $C_{24}H_{47}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Önanthesäureamid und 1 Mol.-Gew. Brom mit Alkalilauge (A. W. HOFMANN, B. 15, 759). — Blätter. F:  $97^\circ$ .

**N-n-Hexyl-thioharnstoff**  $C_7H_{16}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus n-Hexylsenföhl mit alkoh. Ammoniak (FRENTZEL, B. 16, 746). — Blättchen (aus Alkohol). F: 83°.

**N-[d-sek.-Butyl]-N'-n-hexyl-thioharnstoff**  $C_{11}H_{24}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus d-sek.-Butylsenföhl und n-Hexylamin in kaltem Alkohol (URBAN, Ar. 242, 61). — Öl.  $[\alpha]_D^{25} + 14,8^\circ$  (in  $\frac{2}{3}$ -alkoh. Lösung),  $+14,4^\circ$  (in  $\frac{2}{3}$ -Chloroformlösung).

**N,N'-Di-n-hexyl-thioharnstoff**  $C_{13}H_{28}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . B. Aus n-hexyldithiocarbamidsaurem n-Hexylamin, welches aus  $CS_2$  und n-Hexylamin als strahlig krystallinische Substanz entsteht, durch Erhitzen bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung (FRENTZEL, B. 16, 746). — Blättchen (aus Alkohol). F: 40°.

**Isocyanssäure-n-hexylester, n-Hexylisocyanat, n-Hexylcarbonimid**  $C_7H_{13}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot N : CO$ . B. Aus Önanthsäurechlorid und Natriumazid in Benzol beim Anwärmen auf 50–60° (SCHROETER, B. 42, 3358). — Kp: 163–164°.

**n-Hexylisothiocyanat, n-Hexylsenföhl**  $C_7H_{13}NS = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot N : CS$ . B. Das aus  $CS_2$  und n-Hexylamin erhaltene hexyldithiocarbamidsäure n-Hexylamin, welches aus  $CS_2$  und n-Hexylamin als strahlig krystallinische Substanz entsteht, durch Erhitzen bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung (FRENTZEL, B. 16, 746). — Öl, dessen Geruch an Rettich erinnert. Kp: 212°.

**Salpetersäure-n-hexylamid, N-Nitro-n-hexylamin**  $C_7H_{15}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$  s. n-Hexylnitramin, Syst. No. 395.

**N-Nitro-N-n-hexyl-carbamidsäure-äthylester**  $C_9H_{19}O_4N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Nitrieren von n-Hexylcarbamidsäureäthylester (VAN ERF, R. 14, 40). — Erstarrt bei –60° und schmilzt bei –50° bis –40°. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. D<sup>15</sup>: 1,062.

**5-Chlor-1-dimethylamino-hexan, Dimethyl-[ε-chlor-n-hexyl]-amin**  $C_6H_{16}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von HCl in geschmolzenes salzsaures 6-Dimethylamino-hexen-(1) bei 160–180° (MERLING, A. 264, 338). — Die freie Base ist ölig, mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie wandelt sich bei 120° in N-Methyl-α-pipecolin-chlormethylat  $CH_3 \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot N(CH_3)_2 Cl$  um.

**6-Chlor-1-amino-hexan, ζ-Chlor-α-amino-hexan, ζ-Chlor-n-hexylamin**  $C_6H_{14}NCl = CH_2Cl \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Destillation der aus N,N'-Dibenzoyl-hexamethylen-diamin und  $PCl_5$  entstehenden Verbindung  $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot [CH_2]_4 \cdot N : CCl \cdot C_6H_5$  im Vakuum, Behandeln des Produktes mit Wasserdampf, Reinigen des Rückstandes in Form der Chlorcalcium-Doppelverbindung, Zerlegen der letzteren mit Wasser und Verseifen der so gewonnenen öligen Benzoylverbindung durch 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, MÜLLER, B. 38, 2345). Durch 8-stdg. Erwärmen von ζ-Phenoxy-hexylamin mit der 4-fachen Menge konz. Salzsäure auf 90° (v. B., STEINDORFF, B. 38, 3088). — Schwach basisch riechendes Öl. Geht beim Erwärmen für sich oder in wäbr. Lösung langsam in Hexamethylenimin  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH$  (Syst. No. 3040) und in eine Verbindung  $(C_6H_{13}N)_x$  (s. u. bei ζ-Brom-hexylamin) über (v. B., St.). — Hydrochlorid. Äußerst hygroskopische Krystallmasse. F: 115–120° (v. B., St.). —  $C_6H_{14}NCl + HCl + AuCl_3$ . Blättchen. F: 87°. Leicht löslich in heißem Wasser (v. B., St.). —  $2 C_6H_{14}NCl + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln oder Schuppen. F: 214°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (v. B., M.; v. B., St.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**6-Brom-1-amino-hexan, ζ-Brom-α-amino-hexan, ζ-Brom-n-hexylamin**  $C_6H_{14}NBr = CH_2Br \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Lösen von ζ-Phenoxy-n-hexylamin in der 4-fachen Menge bei 0° gesättigter wäbr. Bromwasserstoffsäure und mehrstdg. Erwärmen auf 90° (v. BRAUN, STEINDORFF, B. 38, 3089). — Schwach basisch riechendes Öl. Geht beim Erwärmen für sich oder bei Gegenwart von Wasser rasch in Hexamethylenimin (Syst. No. 3040) und eine Verbindung  $(C_6H_{13}N)_x$  (s. u.) über. — Pikrat s. Syst. No. 523.

**Verbindung**  $(C_6H_{13}N)_x$  [x = 2?]. B. Beim Erwärmen von ζ-Chlor- oder ζ-Brom-hexylamin für sich oder bei Gegenwart von Wasser; man destilliert nach Zusatz von Alkali Hexamethylenimin mit Wasserdampf über; die Verbindung  $(C_6H_{13}N)_x$  hinterbleibt im Rückstand (v. BRAUN, STEINDORFF, B. 38, 3090, 3093). — Flocken (aus Chloroform + Äther), die sich an der Luft in eine klebrige wachsartige Masse verwandeln. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Bildet mit Säuren gummiartige oder ölige Salze. —  $(2 C_6H_{13}N + 2 HCl + PtCl_4)_x$ . F: 228°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

**Verbindung**  $(C_6H_{13}ON)_x = [C_6H_{13}N(CH_2)_5 \cdot OH]_x$ . B. Das Jodid entsteht bei der erschöpfenden Methylierung der Verbindung  $(C_6H_{13}N)_x$  mit Methyljodid und Alkalilauge

(v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* 38, 3094). — Jodid. Schweres Öl, klar löslich in Wasser. — Chloroplatinat  $(2C_6H_{13}N \cdot Cl + PtCl_4)_x$ . F: 255° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser.

2. *2-Amino-hexan,  $\beta$ -Amino-hexan, [Methylbutylcarbin]-amin*  $C_6H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$  (vgl. auch No. 4 und 5). *B.* Aus 2-Nitro-hexan mit Zinkstaub und alkoh. Essigsäure (KONOWALOW, *C. r.* 114, 27; *JK.* 25, 480). Durch Reduktion von Methylbutylketoxim (KISHNER, *JK.* 31, 1035; *C.* 1900 I, 957). — Flüssig. Kp: 116° bis 118° (Ko.), 117–118° (Kl.).  $D_4^{20}$ : 0,7534 (Kl.).

5-Chlor-2-amino-hexan,  $\varepsilon$ -Chlor- $\beta$ -amino-hexan  $C_6H_{13}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff (schließlich bei 130°) in 5-Amino-hexen-(1)  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$  (MERLING, *A.* 264, 327). — Öl. — Wandelt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in salzsaures 2,5-Dimethylpyrrolidin um. —  $2C_6H_{13}NCl + 2HCl + PtCl_4$ . Bläßgelber krystallinischer Niederschlag.

5-Chlor-2-dimethylamino-hexan  $C_8H_{19}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in salzsaures 5-Dimethylamino-hexen-(1) bei 130–140° (MERLING, *A.* 264, 332). — Öl. — Wandelt sich bei 100° in das Chlormethylat des 1,2,5-Trimethyl-pyrrolidins um. —  $C_8H_{19}NCl + HCl + AuCl_3$ . Goldgelber pulveriger Niederschlag. F: 76–77°. —  $2C_8H_{19}NCl + 2HCl + PtCl_4$ . Fahlgelber Niederschlag. F: 91–93°.

3. *3-Amino-hexan,  $\gamma$ -Amino-hexan, [Äthylpropylcarbin]-amin*  $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH_2$  (vgl. auch No. 4 und 5). *B.* Bei der Oxydation von N-Propyl-N-[äthylpropylcarbin]-hydroxylamin  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot OH$  mit  $CuSO_4$ , neben anderen Produkten (BEWAD, *JK.* 32, 518; *J. pr.* [2] 63, 230). — Flüssig. Kp: ca. 130°. —  $C_8H_{17}N + HCl$ . F: 227–229°. —  $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ . F: 190–200°.

Propyl-[äthylpropylcarbin]-amin  $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Reduktion von N-Propyl-N-[äthylpropylcarbin]-hydroxylamin  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot OH$  mit Zink und Schwefelsäure oder bei der Oxydation derselben Verbindung mit  $CuSO_4$ , neben anderen Produkten (BEWAD, *JK.* 32, 518; *J. pr.* [2] 63, 229). — Flüssig. Kp: 163–165°. —  $C_8H_{17}N + HCl$ . F: 118,5–119,5°. —  $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ . F: 142–143°.

4. *Sek. Hexylamin*  $C_6H_{13}N = C_6H_{13} \cdot NH_2$  aus Mannit-Hexyljodid (möglicherweise Gemisch von 2-Amino-hexan und 3-Amino-hexan). *B.* Durch Behandlung von sek. Hexyljodid aus Mannit (Bd. I, S. 146) mit alkoh. Ammoniak bei 100° (UPPENKAMP, *B.* 8, 56; JAHN, *M.* 3, 170), neben Hexen und Polyhexenen (J.). Aus sek. Hexylsenföl (s. u.) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (U., *B.* 8, 56). — Flüssig. Kp: 116° (korr.); D: 0,7638 (U.). —  $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser) (J.).

N-[sek.-Hexyl]-harnstoff  $C_7H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man erwärmt sek. Hexyljodid aus Mannit (Bd. I, S. 146) mit Silbercyanat auf 50–60° und behandelt das Destillat mit Ammoniak (CHYDENTUS, *C. r.* 64, 975; *J.* 1867, 497). — Nadeln. F: 127°. Siedet unter teilweiser Zers. bei 220°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

Sek. Hexylisothiocyanat, sek. Hexylsenföl  $C_6H_{13}NS = C_6H_{13} \cdot N : CS$  (möglicherweise Gemisch von  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N : CS$  und  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N : CS$ ). *B.* Durch Einw. von  $CS_2$  auf rohes sek. Hexylamin (s. o.) und Behandlung des Reaktionsprodukts mit  $HgCl_2$  (UPPENKAMP, *B.* 8, 56). — Flüssig. Kp: 197–198°. D: 0,9253.

5. *Hexylamin*  $C_6H_{13}N = C_6H_{13} \cdot NH_2$  aus Petroleum-Hexylchlorid (vielleicht Gemisch isomerer Aminohexane). *B.* Man chloriert Petroleum-Hexan zu Hexylchlorid und erhitzt dieses mit alkoh. Ammoniak auf 100° (PELOUZE, CAHOUBS, *J.* 1863, 527). — Flüssig. Kp: 125–128°.  $D_4^{20}$ : 0,768. —  $C_6H_{13}N + HCl$ . Blättchen. —  $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ . Schuppen.

Dihexylamin  $C_{12}H_{27}N = (C_6H_{13})_2NH$ . *B.* Aus Petroleum-Hexylchlorid und alkoh. Ammoniak (PELOUZE, CAHOUBS, *J.* 1863, 528). — Flüssig. Kp: 190–195°.

Isocyan säure-hexylester, Hexylisocyanat, Hexylcarbonimid  $C_7H_{13}ON = C_6H_{13} \cdot N : CO$ . *B.* Durch Einw. von Silbercyanat auf das Hexyljodid aus Petroleum-Hexylchlorid (Bd. I, S. 147, Z. 4 v. o.) (CAHOUBS, PELOUZE, *J.* 1863, 526). — Flüssig. Siedet oberhalb 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

6. *1-Amino-2-methyl-pentan, α-Amino-β-methyl-pentan*  $C_6H_{15}N = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ .

4-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-pentan  $C_6H_{15}NCl = CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von trockenem HCl in geschmolzenes salzsaures 1-Dimethylamino-2-methyl-pentan-(4) bis zur Gewichtskonstanz (JACOBI, MERLING, A. 278, 8). — Natronlauge scheidet aus dem salzsauren Salz das freie Amin ab, das beim Erhitzen auf dem Wasserbade in das Chlormethylat des 1.2.4-Trimethylpyrrolidins übergeht. —  $C_6H_{15}NCl + HCl + AuCl_3$  (über  $H_2SO_4$ ). Niederschlag. F: 78–80°. —  $2C_6H_{15}NCl + 2HCl + PtCl_4$  (über  $H_2SO_4$ ). Orangefarbene Blätter (aus Salzsäure). F: 77° bis 78°. Sehr leicht löslich in Wasser.

5-Chlor-1-amino-2-methyl-pentan, *ε-Chlor-α-amino-β-methyl-pentan*  $C_6H_{14}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. salzsaurem 5-Phenoxy-1-amino-2-methyl-pentan mit 3–4 Tln. rauchender Salzsäure auf 180° (FUNK, B. 26, 2572). — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in salzsaures 3-Methyl-piperidin über. —  $2C_6H_{14}NCl + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. — Pikrat s. Syst. No. 523.

7. *2-Amino-2-methyl-pentan, β-Amino-β-methyl-pentan, [Dimethylpropylcarbin]-amin, [α,α-Dimethyl-butyl]-amin*  $C_6H_{15}N = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-2-methyl-pentan (BEWAD, Z. 32, 524; J. pr. [2] 63, 233). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 190–198°. —  $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ . Platten.

4-Chlor-2-amino-2-methyl-pentan, *δ-Chlor-β-amino-β-methyl-pentan*  $C_6H_{14}NCl = CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von 1 g Diacetonalkamin  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$  mit 7 ccm rauchender Salzsäure auf 120° (KAHAN, B. 30, 1319). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

4-Brom-2-amino-2-methyl-pentan, *δ-Brom-β-amino-β-methyl-pentan*  $C_6H_{14}NBr = CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrobromid entsteht bei 4–5-stdg. Erhitzen von 8,5 g Diacetonalkamin mit 24 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (KAHAN, B. 30, 1318). — Das Hydrobromid gibt mit Kalilauge Trimethyltrimethylenimin  $(CH_3)_2C-NH$   
 $H_2C-CH \cdot CH_3$   
(KOH, A. 351, 137). Kocht man das Hydrobromid mit Silbercarbonat und Wasser, so entsteht die Verbindung  $(CH_3)_2C-NH-CH_2-CH(CH_3)-O$  (Ko., M. 26, 942). Beim Schütteln des Hydro-

bromids mit Kalilauge und Benzoylchlorid bildet sich 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-pentoxazolin  $(CH_3)_2C \cdot N = C \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4195) (KA.). —  $C_6H_{14}NBr + HBr$ . Krystalle (aus Benzol). F: 160–161°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (KA.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

8. *4-Amino-2-methyl-pentan, δ-Amino-β-methyl-pentan, [Methylisobutylcarbin]-amin, [α,γ-Dimethyl-butyl]-amin, „β-Isohexylamin“*  $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben Oxy-β-isohexylamin  $C_6H_{15}ON$  (Syst. No. 354) und einem Amin  $C_6H_{13}N$  bei allmählichem Eintragen von 75 g Natrium in die Lösung von 20 g α-Mesityloxim (Bd. I, S. 738) in 750 g absol. Alkohol (KEPP, A. 290, 149). Aus α-Amino-α-methyl-isobutylessigsäurenitril mit Natrium und Alkohol (GULEWITSCH, WASSMUS, B. 39, 1192). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 100–103° (K.). —  $C_6H_{15}N + HCl$ . Weiße voluminöse Masse (K.). —  $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe sechseckige oder rhombenförmige Tafelchen (aus warmem Wasser). Zersetzt sich bei 205° (korr.), ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in warmem Wasser (G., W.). — Oxalat  $2C_6H_{15}N \cdot \frac{1}{2}C_2H_2O_4$ . Schuppen. F: 219° (K.).

N-[α,γ-Dimethyl-butyl]-harnstoff  $C_6H_{15}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Blätter (aus verd. Alkohol). F: 139,5–140° (KEPP, A. 290, 151).

9. *5-Amino-2-methyl-pentan, ε-Amino-β-methyl-pentan, Isohexylamin*  $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 2-Methyl-pentannitril-(5) mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200–220°, neben 2-Methyl-pentan, Diisohexylamin, Triisohexylamin und Ammoniak (SABATIER, SENDEBENS, C. r. 140, 484). — Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und stark alkal. Reaktion. Kp<sub>760</sub>: 125°.



Schwer löslich in Wasser. Zieht begierig  $CO_2$  an. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich. Carbonat. Luftbeständige Prismen. — Neutrales Oxalat. Nadeln. F: 166°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich in heißem Alkohol.

**Diisohexylamin**  $C_{12}H_{27}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2NH$ . B. S. S. 191 bei Isohexylamin. — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und stark alkal. Reaktion.  $Kp_{35}$ : 134°;  $Kp_{742}$ : 225°. D: 0,797. Schwerer löslich als das primäre Amin (SABATIER, SENDERENS, C. r. 140, 485). — Carbonat. Krystalle. Zerfällt an der Luft in seine Komponenten. — Oxalat. Blättchen (aus heißem Alkohol). Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol.

**Triisohexylamin**  $C_{18}H_{39}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_3N$ . B. S. S. 191 bei Isohexylamin. — Gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.  $Kp_{35}$ : 178°;  $Kp_{742}$ : 283° (geringe Zers.). D: 0,807 (SABATIER, SENDERENS, C. r. 140, 485). — Oxalat. Prismen. F: oberhalb 250° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

**N-Isohexyl-thioharnstoff**  $C_7H_{15}N_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus Isohexylsenföf und Ammoniak in Alkohol (KALUZA, M. 30, 719). — Rechteckige Täfelchen (aus Wasser). F: 62°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer in  $CS_2$ , Petroläther und Benzol.

**N,N'-Diisohexyl-thioharnstoff**  $C_{12}H_{25}N_2S = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CS$ . B. Bei gelindem Erwärmen einer alkoh. Lösung von Isohexylsenföf mit Isohexylamin (KALUZA, M. 30, 719). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 46°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich außer in Petroläther.

**N-Isohexyl-dithiocarbamidsäure**  $C_7H_{15}NS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ . B. Das Isohexylaminsalz entsteht aus 2 Mol.-Gew. Isohexylamin in absol. Äther mittels 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff (KALUZA, M. 30, 709). — Isohexylaminsalz  $C_7H_{15}NS_2 + C_6H_{13} \cdot NH_2$ . Prismatische Krystalle. F: 85°. Schwer löslich in Äther.

**Isohexyl-isothiocyanat, Isohexylsenföf**  $C_7H_{13}NS = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CS$ . B. Aus isohexyldithiocarbamidsaurem Isohexylamin, das mit etwas Alkohol verrieben ist, beim Vermischen mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (KALUZA, M. 30, 717). — Schwach gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit.  $Kp$ : 208–209°.  $Kp_{18}$ : 120–121°.

10. **3<sup>1</sup>-Amino-3-methyl-pentan,  $\gamma$ -[Aminomethyl]-pentan, [Diäthylcarbincarbonbin]-amin, [ $\beta$ -Äthyl-butyl]-amin, Pseudohehexylamin**  $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion einer siedenden alkoh. Lösung von Diäthylacetonitril  $(C_2H_5)_2CH \cdot CN$  mit Natrium (FREUND, HERRMANN, B. 23, 192). — Ammoniakalisch riechendes Öl.  $Kp$ : 125,3° (korr.). —  $C_6H_{15}N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zers. gegen 187°. Außerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ . Niederschlag, aus goldgelben glänzenden Schuppen bestehend.

**Oxalsäure-bis-pseudohehexylamid, N,N'-Dipseudohehexyl-oxamid**  $C_{14}H_{28}O_2N_2 = (C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Pseudohehexylamin und Oxalsäurediäthylester beim Kochen in äther. Lösung (FREUND, HERRMANN, B. 23, 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Benzol und Ligroin.

**N-Pseudohehexyl-harnstoff**  $C_7H_{15}ON_2 = (C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Pseudohehexylammoniumchlorid und Kaliumcyanat beim Eindampfen der wäßr. Lösung (FREUND, HERRMANN, B. 23, 193). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 116,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht in Alkohol.

11. **1-Amino-2,2-dimethyl-butan,  $\alpha$ -Amino- $\beta,\beta$ -dimethyl-butan, [Dime-thyläthylcarbincarbonbin]-amin, [ $\beta,\beta$ -Dimethyl-butyl]-amin**  $C_6H_{15}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 2,2-Dimethyl-butannitril-(1) mit Natrium und absol. Alkohol (ESCHERT, FREUND, B. 26, 2492). —  $Kp$ : 113–114°. — Zieht lebhaft  $CO_2$  an. Liefert mit salpetriger Säure einen Alkohol  $C_6H_{14}O$  vom  $Kp$ : 119–122°. —  $C_6H_{15}N + HCl$ . Krystalle. F: 225–228°. —  $C_6H_{15}N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln. —  $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$  (bei 125°). Verkohlt gegen 210°.

**1-Diäthylamino-2,2-dimethyl-butan, Diäthyl- $[\beta,\beta$ -dimethyl-butyl]-amin**  $C_{10}H_{23}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Einw. von Diäthylformamid auf die äther. Lösung des tert. Amylmagnesiumchlorids, neben Trimethyläthylen (BOUVEAULT, C. r. 138, 1109). — Flüssig.  $Kp$ : 165–166°;  $Kp_{10}$ : 52°.

**Oxalsäure-bis- $[\beta,\beta$ -dimethyl-butyl]-amid, N,N'-Bis- $[\beta,\beta$ -dimethyl-butyl]-oxamid**  $C_{14}H_{28}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B.

Aus [ $\beta,\beta$ -Dimethyl-butyl]-amin mit Oxalsäurediäthylester beim Erwärmen in äther. Lösung (ESCHERT, FREUND, *B.* **26**, 2493). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

12. *3-Amino-2,2-dimethyl-butan,  $\gamma$ -Amino- $\beta,\beta$ -dimethyl-butan, [Methyl-tert.-butyl-carbin]-amin*  $C_6H_{15}N = (CH_3)_3C \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-2,2-dimethyl-butan (Bd. I, S. 151) mit Zinn und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *B.* **32**, 1448; *Jk.* **31**, 527; *C.* **1899** II, 472). Durch Reduktion von Pinakolinnoxim (Bd. I, S. 694) mit Natrium in siedendem Alkohol (SSOLONINA, *Jk.* **31**, 541; *C.* **1899** II, 474). — Flüssig. Erstarrt bei  $-20^\circ$  krystallinisch (S.).  $Kp_{761}$ : 101,5–102,5° (M.);  $Kp$ : 103–104° (S.). Bei gewöhnlicher Temp. löst 1 Vol. Amin 1 Vol. Wasser, beim Erwärmen trübt sich die Mischung; das Amin löst sich in 21,3 Vol. Wasser (M.). —  $C_6H_{15}N + HCl$ . Nadeln, die bei 245° noch nicht schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser (M.). —  $C_6H_{15}N + HCl + AuCl_3$ . Orangefarbene Nadeln, die bei 186–187° schmelzen und bei 196° sich zersetzen (M.). F: 178° (S.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (S.). —  $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ . Viersseitige orangefarbene Prismen oder glänzende Würfel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.).

13. *2-Amino-2,3-dimethyl-butan,  $\beta$ -Amino- $\beta,\gamma$ -dimethyl-butan, [Dimethylisopropylcarbin]-amin*  $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Reduzieren von 2-Nitro-2,3-dimethyl-butan (Bd. I, S. 153) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, *Jk.* **37**, 1120; *C.* **1908** I, 737). —  $Kp_{761}$ : 104–105°.  $D_4^{20}$ : 0,7683;  $D_4^{25}$ : 0,7514.  $n_D^{20}$ : 1,4096. — Zieht begierig aus der Luft  $CO_2$  an und bildet ein festes Carbonat. Das Hydrochlorid gibt, in wäbr. Lösung mit  $KNO_3$  erhitzt, Dimethylisopropylcarbinol. — Hydrochlorid. Täfelchen.

## 7. Amine $C_7H_{17}N$ .

1. *1-Amino-heptan,  $\alpha$ -Amino-heptan, prim. n-Heptylamin*  $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitro-heptan mit Eisenfeile und Essigsäure (WORSTALL, *Am.* **21**, 224). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Onanthaldoxim mit Natriumamalgam und Eisessig (GOLDSCHMIDT, *B.* **20**, 729). Neben Di-n-heptylamin und sehr wenig Tri-n-heptylamin durch direkte Hydrierung von Onanthaldoxim in Gegenwart von Nickel bei 200–210° (MAILHE, *C. r.* **140**, 1692; *Bl.* [3] **33**, 963; SABATIER, *Ma.*, *A. ch.* [8] **16**, 102). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Onantholphenylhydrazon mit Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, *B.* **19**, 1928). Aus Onanthssäurenitrid durch Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung (FORSELLES, WAHLFORSS, *B.* **25** Ref., 636). Neben n-Heptylalkohol aus Onanthssäureamid bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol (SCHEUBLE, LOEBL, *M.* **25**, 1087). Durch Umlagerung von Methyl-n-heptyl-ketoxim nach BECKMANN und Spaltung des entstandenen Säureamids (v. SODEN, HENLE, *C.* **1902** I, 256). Aus Caprylsäureamid mit Brom und Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 772). — *Darst.* Man trägt 1 Mol.-Gew. Caprylsäureamid in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom in Kalilauge (aus 4 Mol.-Gew. KOH, gelöst in der 16-fachen Menge Wasser) ein und erhitzt die Lösung durch Einleiten von Dampf möglichst schnell zum Kochen (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* **6**, 386). — Unangenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 153–155° (A. W. HOFM.). 153° (MENSCHUTKIN, *Jk.* **29**, 456).  $D_4^{20}$ : 0,777 (ME.);  $D_4^{25}$ : 0,7689 (EIJKMAN, *R.* **12**, 274).  $n_D^{20}$ : 1,41954;  $n_D^{25}$ : 1,42714 (E.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1183 Cal., bei konstantem Vol.: 1181,3 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 408). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 100. — Ölsaures Salz  $C_7H_{17}N + C_{15}H_{31}O_2$ . F: 13,8° (KRAFFT, FUNCKE, *H.* **35**, 381; *B.* **33**, 3210). — Elaidinsäures Salz  $C_7H_{17}N + C_{18}H_{33}O_2$ . F: 45,0° (K., F.). — Erucasaures Salz  $C_7H_{17}N + C_{22}H_{43}O_2$ . F: 21,5°. Gibt beim Vermischen mit Wasser besonders schöne „Myelinformen“ (gequollene kolloidale Hohlkörper) (K., F.). — Brassidinsäures Salz  $C_7H_{17}N + C_{22}H_{43}O_2$ . F: 44,5° (K., F.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln (Wo.). Schwärzt sich bei 220–230° (Ho., v. D.).

*Di-n-heptyl-amin*  $C_{14}H_{31}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2)_2NH$ . *B.* Neben n-Heptylamin und sehr wenig Tri-n-heptylamin durch direkte Hydrierung von Onanthaldoxim in Gegenwart von Nickel bei 200–210° (MAILHE, *C. r.* **140**, 1692; *Bl.* [3] **33**, 963; SABATIER, *Ma.*, *A. ch.* [8] **16**, 102). — Nadeln. F: 30°.  $Kp_{760}$ : 271°. Schwer löslich in Wasser. — Bildet ein krystallinisches, sehr zerfließliches Hydrochlorid (desgleichen Carbonat).

*Tri-n-heptyl-amin*  $C_{21}H_{45}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2)_3N$ . *B.* In sehr geringer Menge neben n-Heptylamin und Di-n-heptylamin durch direkte Hydrierung von Onanthaldoxim in Gegenwart von Nickel bei 200–210° (MAILHE, *C. r.* **140**, 1692; *Bl.* [3] **33**, 963; SABATIER, *Ma.*, *A. ch.* [8] **16**, 102). — Flüssig.  $Kp_{762}$ : gegen 330°.

**N-n-Heptyl-harnstoff**  $C_7H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus n-Heptylammoniumchlorid und Kaliumcyanat beim Erwärmen in wäßr. Lösung (FORSELLES, WAHLFORS, *B.* 25 Ref., 636). — F: 110–111°.

**N,N'-Di-n-heptyl-harnstoff**  $C_{14}H_{31}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Beim 7-stdg. Erhitzen von 10 g n-Heptylamin mit 4 g Urethan am Rückflußkühler (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* 29 II, 135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°.

**N-n-Heptyl-N'-capryl-harnstoff**  $C_{16}H_{33}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Caprylsäureamid mit alkal. Bromlösung (A. W. HOFMANN, *B.* 17, 1410; vgl. A. W. H., *B.* 15, 760). — Fettglänzende Blättchen. F: 101–102°.

**N,N'-Di-n-heptyl-thioharnstoff**  $C_{14}H_{31}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Behandlung von n-heptyldithiocarbamidsäurem n-Heptylamin (aus n-Heptylamin und  $CS_2$ ) mit Alkohol, solange noch  $H_2S$  entweicht (PONZIO, *G.* 26 I, 327). Durch Behandlung von n-Heptylsenöl in kochender wäßr. Suspension mit  $H_2S$  (P.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 58–59°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol.

**n-Heptylisothiocyanat, n-Heptylsenöl**  $C_7H_{15}NS = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot N:CS$ . *B.* Aus n-heptyldithiocarbamidsäurem n-Heptylamin (aus n-Heptylamin und  $CS_2$ ) durch Behandlung mit der zweifach-theoretischen Menge  $HgCl_2$  (P., *G.* 26 I, 326). — Flüssig.  $Kp_{735,5}$ : 238° (korr.).

**Linksdrehendes Oxybernsteinsäure-bis-n-heptylamid, Bis-n-heptylamid der l-Äpfelsäure**  $C_{18}H_{35}O_5N_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und n-Heptylamin beim Stehen (FRANKLAND, DONE, *Soc.* 89, 1866). — Platten (aus Methylalkohol). F: 130,5–131°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Äther und Wasser.  $[\alpha]_D^{20}$ : –27,01° (in Pyridin;  $p = 5,166$ ), –35,38° (in Methylalkohol;  $p = 6,001$ ), –31,47° (in Eisessig;  $p = 4,497$ ).

**Rechtsdrehendes  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-bernsteinsäure-bis-n-heptylamid, Bis-n-heptylamid der d-Weinsäure**  $C_{18}H_{35}O_5N_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem d-Weinsäure-dimethylester und n-Heptylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* 89, 1858). — Platten (aus Methylalkohol). F: 183°. Ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{20}$ : +88,24° (in Pyridin;  $p = 1,621$ ), +88,14 (in Methylalkohol;  $p = 0,9951$ ).

**7-Chlor-1-amino-heptan,  $\eta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-heptan,  $\eta$ -Chlor-n-heptylamin**  $C_7H_{15}NCl = CH_2Cl \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Man destilliert Dibenzoylheptamethylendiamin mit  $PCl_5$  im Vakuum, behandelt das nach dem Phosphoroxychlorid Übergehende mit Wasserdampf, wobei die Benzoylverbindung des 7-Chlor-1-amino-heptans als Rückstand verbleibt, und zerlegt die gereinigte Benzoylverbindung durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 39, 2348). Beim Erhitzen des salzsauren  $\eta$ -Phenoxy-n-heptylamins mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 90° (v. B., M., *B.* 39, 4115). — Basisch riechendes Öl. Wird von heißem Wasser zersetzt (v. B., M., *B.* 39, 2348). — Verhält sich gegen Alkalien wie das  $\eta$ -Brom-n-heptylamin (s. u.) (v. B., M., *B.* 39, 4118). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_7H_{15}NCl + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 205° (v. B., M., *B.* 39, 4115).

**7-Brom-1-amino-heptan,  $\eta$ -Brom- $\alpha$ -amino-heptan,  $\eta$ -Brom-n-heptylamin**  $C_7H_{15}NBr = CH_2Br \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\eta$ -Phenoxy-n-heptylamin und Bromwasserstoffsäure bei 80° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 39, 4116). — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Alkalien neben sehr geringen Mengen eines piperidinähnlich riechenden Öles eine Verbindung  $(C_7H_{15}N)_x$ . — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Verbindung  $(C_7H_{15}N)_x$ .** *B.* Beim Erwärmen von bromwasserstoffsäurem  $\eta$ -Brom-n-heptylamin mit wäßr. Alkalien (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 39, 4116). — Undeutlich kristallinische Flocken (aus Alkohol durch Äther). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Äther. Wird beim Trocknen braun und wachsartig. Zieht an der Luft  $CO_2$  an. —  $[2 C_7H_{15}N + 2 HCl + PtCl_4]_x$ . Amorph. Färbt sich bei 205° schwarz, schmilzt bei 238° unter Aufschäumen. Schwer löslich auch in heißem Wasser.

**Verbindung  $(C_7H_{15}NI)_x = [C_7H_{14}N(CH_2)_5I]_x$ .** *B.* Aus der Verbindung  $(C_7H_{15}N)_x$ ,  $CH_4I$  und Alkali in siedendem Methylalkohol (v. B., M., *B.* 39, 4117). — Krystalle (aus Methylalkohol-Äther).

**2. 2-Amino-heptan,  $\beta$ -Amino-heptan, [Methyl-n-amyl-carbin]-amin**  $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-heptan (Bd. I, S. 156) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, *Ж.* 25, 488). Aus 2-Brom-heptan durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf dem Wasserbade (CLARKE, *Am. Soc.* 21, 1027). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 141,5 (K., *Ж.* 25, 489);  $Kp$ : 142–144° (C.).  $D_4^{25}$ : 0,7665 (K., *Ж.* 27, 420);  $D_4^{20}$ : 0,7667

(C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, schwer in Wasser (C.).  $n_D^{20}$ : 1,41997 (K., *JK.* 27, 420). —  $C_7H_{17}N + HCl$ . Nadeln. F: 133° (C.). —  $C_7H_{17}N + HBr$ . Nadeln. F: 163° (C.). — Oxalat  $2C_7H_{17}N + C_2H_2O_4$ . Tafeln. F: 204–205° (Zers.) (C.). —  $C_7H_{17}N + HCl + AuCl_3$ . F: 63–64°. Schwer löslich in kaltem Wasser (C.). —  $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$  (bei 105°). Zersetzt sich bei 195°. Leicht löslich in Alkohol (C.).

3. *4-Amino-heptan,  $\delta$ -Amino-heptan, [Dipropylcarbin]-amin*  $C_7H_{17}N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln des Heptanoxims-(4) mit Natrium und Alkohol (NOYES, *Am.* 15, 542; KISHNER, *JK.* 31, 874; C. 1900 I, 653). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 139–140° (N.); Kp<sub>745</sub>: 140–141° (K.).  $D_4^{20}$ : 0,7671 (K.);  $D_4^{25}$ : 0,7667 (N.). —  $C_7H_{17}N + HCl$ . Nadeln. F: 241–242° (N.), 247° (K.). — Chloroplatinat. Wasserfreie Blätter (K.).

4. *Heptylamin aus Petroleum-Heptylchlorid*  $C_7H_{17}N = C_7H_{15} \cdot NH_2$  (wahrscheinlich Gemisch von isomeren Aminoheptanen). Vgl. darüber: PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528; SCHORLEMMER, *A.* 127, 318.

5. *4-Amino-2-methyl-hexan,  $\delta$ -Amino- $\beta$ -methyl-hexan, [Äthylisobutylcarbin]-amin*  $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH_2$ .

4-Äthylamino-3-methyl-hexan, Äthyl-[äthylisobutylcarbin]-amin  $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Reduktion von Äthyl-[äthylisobutylcarbin]-hydroxylamin  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(C_2H_5) \cdot OH$  mit Zink und  $H_2SO_4$  oder bei der Oxydation dieses Stoffs mit  $CuSO_4$  (BEWAD, *JK.* 32, 500; *J. pr.* [2] 63, 214). — Flüssig. Kp: 155–158°. —  $C_7H_{17}N + HCl$ . F: 92–97°.

6. *2-Amino-3-methyl-hexan,  $\beta$ -Amino- $\gamma$ -methyl-hexan, [ $\alpha,\beta$ -Dimethyl-n-amyl]-amin*  $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ .

5-Chlor-3-amino-3-methyl-hexan,  $\varepsilon$ -Chlor- $\beta$ -amino- $\gamma$ -methyl-hexan, [ $\delta$ -Chlor- $\alpha,\beta$ -dimethyl-n-amyl]-amin  $C_7H_{15}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die gekühlte äther. Lösung von 2-Amino-3-methyl-hexen-(5) oder in dessen geschmolzenes Hydrochlorid (JACOBI, MERLING, *A.* 278, 13). — Öl. Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade in salzsaures 2.3.5-Trimethyl-pyrrolidin über. —  $2C_7H_{15}NCl + 2HCl + PtCl_4$  (über  $H_2SO_4$ ). Blättriger orange-farbener Niederschlag: F: 157–158° (Zers.).

7. *3<sup>1</sup>-Amino-3-methyl-hexan,  $\gamma$ -[Aminomethyl]-hexan, [ $\beta$ -Äthyl-n-amyl]-amin*  $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

6-Chlor-3<sup>1</sup>-amino-3-methyl-hexan,  $\zeta$ -Chlor- $\gamma$ -[aminomethyl]-hexan, [ $\varepsilon$ -Chlor- $\rho$ -äthyl-n-amyl]-amin  $C_7H_{15}NCl = CH_3 \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch 20-stdg. Erhitzen von [ $\varepsilon$ -Phenoxy- $\beta$ -äthyl-n-amyl]-amin mit rauchender Salzsäure auf 100° (GÜNTHER, *B.* 31, 2139). — Wird von Kalilauge in 2-Äthyl-piperidin übergeführt. —  $2C_7H_{15}NCl + 2HCl + PtCl_4$ . Mikroskopische mattgelbe Nadeln, die sich gegen 225° schwärzen und bei 242–244° unter Aufschäumen schmelzen. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

8. *3-Amino-3-äthyl-pentan,  $\gamma$ -Amino- $\gamma$ -äthyl-pentan, [Triäthylcarbin]-amin*  $C_7H_{17}N = (C_2H_5)_3C \cdot NH_2$ .

N-[Triäthylcarbin]-harnstoff  $C_6H_{15}ON_2 = (C_2H_5)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man führt Triäthylcarbinbromid durch Behandeln mit Silbercyanat in das Isocyanat über und schüttelt dieses mit überschüssigem wäBr. Ammoniak (SCHNEEGANS, *Ar.* 231, 679). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 150°. Löslich in 410 Thn. Wasser von 20°.

9. *3-Amino-2.2-dimethyl-pentan,  $\gamma$ -Amino- $\beta,\beta$ -dimethyl-pentan, [Äthyl-tert.-butylcarbin]-amin*  $C_7H_{17}N = (CH_3)_3C \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-2.2-dimethyl-pentan (MARKOWNIKOW, *B.* 33, 1907). —  $C_7H_{17}N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln. Zersetzt sich in wäBr. Lösung langsam unter Abscheidung von Gold.

10. *2-Amino-2.4-dimethyl-pentan,  $\beta$ -Amino- $\beta,\delta$ -dimethyl-pentan, [Dimethylisobutylcarbin]-amin*  $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-2.4-dimethyl-pentan mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, *JK.* 37, 1124; C. 1906 I, 738; CHONIN, *JK.* 41, 339; C. 1909 II, 587). — Flüssig. Kp<sub>747</sub>: 121–122° (K.); Kp<sub>733</sub>: 121–122,2° (C.).  $D_4^{20}$ : 0,7549 (K.);  $D_4^{25}$ : 0,7887;  $D_4^{20}$ : 0,7720 (C.).  $n_D^{20}$ : 1,4009 (K.);

$n^{4,4}$ : 1,4199° (C.). —  $C_8H_{17}N + HCl$ . Hygroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 208–209° (C.). —  $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbige Krystalle. Zersetzungspunkt 180–183° (C.). F: 240° (Zers.) (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (C.; K.).

## 8. Amine $C_8H_{19}N$ .

1. *1-Amino-octan,  $\alpha$ -Amino-octan, prim. n-Octylamin*  $C_8H_{19}N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1-Jod-octan und alkoh. Ammoniak bei 100°, neben Dioctylamin (VAN RENESSE, A. 166, 85). Durch Spaltung von n-Octyl-phthalimid mit konz. Salzsäure bei 200° (MUGDAN, A. 298, 145). Aus prim. n-Octylalkohol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben Di- und Trioctylamin (MERZ, GASIOROWSKI, B. 17, 629). Aus 1-Nitro-octan mit Eisenfeile und Eisessig (EICHLE, B. 12, 1885). Aus Pelargonsäureamid mit Brom und Alkalilauge, neben Caprylsäurenitril und N-Octyl-N'-pelargonyl-harnstoff (A. W. HOFMANN, B. 15, 773; 17, 1407). Aus N-Octyl-N'-pelargonyl-harnstoff durch Digestion mit konz. Salzsäure (A. W. HOF., B. 15, 773). Aus dem Oxim der  $\nu$ -Keto-stearinsäure (Bd. III, S. 725) durch Umlagerung mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit rauchender Salzsäure auf 180–200°, neben anderen Produkten (BARUCH, B. 27, 174). Aus dem Oxim der  $\nu$ -Keto-behensäure (Bd. III, S. 726) durch Umlagerung mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit rauchender Salzsäure, neben anderen Produkten (BARUCH, B. 27, 177). — *Darst.* aus Pelargonsäureamid s. HOOGWERFF, VAN DORP, R. 6, 387. — Flüssig.  $Kp_{745}$ : 175–177° (M.);  $Kp$ : 171–174° (A. W. HOF., B. 15, 773), 179° bis 180° (korr.) (HOO., VAN D.), 185–187° (EICH.).  $D_{20}^{25}$ : 0,7769 (ELJKMAN, R. 12, 274).  $n_D^{20}$ : 1,42449;  $n_D^{25}$ : 1,43208 (ELJ.). — Zieht an der Luft  $CO_2$  an (EICH.). Bildet mit Wasser ein gallertartiges Hydrat (M.). Liefert mit alkalischer Bromlösung eine ölige Verbindung  $C_8H_{17} \cdot NBr_2$ , welche beim Kochen mit Natronlauge in Caprylsäurenitril übergeht (A. W. HOF., B. 17, 1920). —  $C_8H_{19}N + HCl$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol (VAN R.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 200°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (M.).

*Trimethyl-n-octyl-ammoniumjodid*  $C_{11}H_{25}NI = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3I$ . *B.* Aus n-Octylamin,  $CH_3I$  und methylalkoh. Kali (MUGDAN, A. 298, 146). — F: 130–141°.

*Di-n-octyl-amin*  $C_{16}H_{35}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2)_2NH$ . *B.* Entsteht neben n-Octylamin aus n-Octyljodid und  $NH_3$  (VAN RENESSE, A. 166, 85). Aus prim. n-Octylalkohol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben n-Octylamin und Tri-n-octylamin (MERZ, GASIOROWSKI, B. 17, 630). — Nach Talg riechende Nadeln (M., G.). F: 36,5°;  $Kp$ : 297–298° (M., G.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (M., G.). —  $C_{16}H_{35}N + HCl$ . Blätter (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig in Äther, leicht in Alkohol (M., G.). —  $2C_{16}H_{35}N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Schuppen (aus Alkohol) (VAN R.; M., G.).

*Tri-n-octyl-amin*  $C_{24}H_{51}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2)_3N$ . *B.* Aus prim. n-Octylalkohol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben n-Octyl- und Di-n-octylamin (MERZ, GASIOROWSKI, B. 17, 632). — Langsam erstarrendes Öl.  $Kp$ : 365–367°. Reichlich löslich in Äther und absol. Alkohol. Die Salze sind teilweise ölig. —  $2C_{24}H_{51}N + 2HCl + PtCl_4$ . Bräunliches Öl, das bei 110° zu einer klebrigen Masse eintrocknet.

*N-n-Octyl-N'-pelargonyl-harnstoff*  $C_{18}H_{36}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Pelargonsäureamid mit Brom und Alkalilauge (HOFMANN, B. 15, 760; HOOGWERFF, VAN DORP, R. 6, 387). — F: 97° (HOF.), 98–101° (HOO., VAN D.).

*Salpetersäure-methyl-n-octyl-amid, N-Nitro-methyl-n-octyl-amin, Methyl-n-octyl-nitramin*  $C_8H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ . Über eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, vgl. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

2. *2-Amino-octan,  $\beta$ -Amino-octan, [Methyl-n-hexyl-carbin]-amin, [ $\alpha$ -Methyl-n-heptyl]-amin, sek. n-Octylamin*  $C_8H_{19}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Jod-octan mit alkoh. Ammoniak bei 100° (CAHORS, A. 92, 399; SQUIRE, A. 92, 400). Aus 2-Nitro-octan mit Zinn und alkoh. Salzsäure (KONOWALOW, Z. 25, 494). Durch Reduktion von Methyl-n-hexyl-ketoxim (KISHNER, Z. 31, 878; C. 1900 I, 653). Aus Methyl-n-hexyl-carbinol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben Bis- und Tri-[ $\alpha$ -methyl-n-heptyl]-amin (MERZ, GASIOROWSKI, B. 17, 634). — Flüssig.  $Kp$ : 174–177° (M., G.), 172–175° (C.), 175° (BOUIS, J. 1855, 526), 164° (S.), 162,5° (JAHN, M. 3, 172; vgl. B. 8, 805);  $Kp_{750}$ : 165° bis 166° (K.);  $Kp_{754}$ : 163–164° (K.), Z. 25, 494; 27, 420).  $D_4^{20}$ : 0,7887;  $D_4^{25}$ : 0,7745;  $D_4^{30}$ : 0,7716 (K.), Z. 25, 495);  $D_4^{25}$ : 0,7713 (K.), Z. 27, 420);  $D_4^{30}$ : 0,7721 (K.).  $n_D^{20}$ : 1,42319 (K.). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Jod-octan Octylen und jodwasserstoffsäures 2-Amino-octan; selbst Methyljodid bewirkt nur sehr langsam eine Methylierung des 2-Amino-octans (J., M. 3, 174). —  $C_8H_{19}N + HCl + AuCl_3$ . Blättchen (B.). —  $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ . Goldglänzende Blättchen (C.; S.).

**Bis-[ $\alpha$ -methyl-n-heptyl]-amin, Di-[sek.-n-octyl]-amin**  $C_{16}H_{35}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3))_2NH$ . *B.* Aus Methyl-n-hexyl-carbinol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben primärem und tertiärem Amin (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 636). — Flüssig.  $Kp_{739}^0$ : 281,5°;  $D_{20}^{25}$ : 0,7948 (KISHNER, *Æ.* 31, 879; *C.* 1900 I, 653). —  $C_{16}H_{35}N + HCl$ . Blättchen (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 511). —  $C_{16}H_{35}N + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol) (ME., *G.*).

**Tris-[ $\alpha$ -methyl-n-heptyl]-amin, Tri-[sek.-n-octyl]-amin**  $C_{24}H_{51}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3))_3N$ . *B.* Aus Methyl-n-hexyl-carbinol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben primärem und sekundärem Amin (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 637). — Flüssig.  $Kp$ : 370°. — Hydrochlorid. Ölig. —  $2C_{24}H_{51}N + 2HCl + PtCl_4$ . Rotbraunes Harz.

**N-[ $\alpha$ -Methyl-n-heptyl]-thioharnstoff, N-[sek.-n-Octyl]-thioharnstoff**  $C_9H_{20}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Methyl-n-heptyl]-senföhl mit Ammoniak (J., *M.* 3, 173; vgl. *B.* 8, 804). — Blättchen. Schmilzt unter Zers. bei 114°. In Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Äther.

[ $\alpha$ -Methyl-n-heptyl]-isothiocyanat, [ $\alpha$ -Methyl-n-heptyl]-senföhl, sek. n-Octyl-senföhl  $C_9H_{17}NS = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N : CS$ . *B.* Aus 2-Amino-octan durch Einw. von  $CS_2$  und Behandlung des Reaktionsprodukts mit  $HgCl_2$  (JAHN, *B.* 8, 804; *M.* 3, 173). — Flüssig.  $Kp$ : 232–232,5°.

3. **4-Amino-octan,  $\delta$ -Amino-octan, [Propylbutylcarbin]-amin, [ $\alpha$ -Propyl-n-amyl]-amin**  $C_8H_{19}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion des Octan-oxims-(4) mit Natrium und Alkohol (FREYLO, *A. ch.* [8] 15, 287). —  $Kp_{18}^0$ : 64–65°. Zieht  $CO_2$  an. —  $C_8H_{19}N + HCl$ . Nadeln (aus Petroläther).  $F$ : 194–195°.

**N-[ $\alpha$ -Propyl-n-amyl]-harnstoff, N-[Propylbutylcarbin]-harnstoff**  $C_9H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-octans mit Kaliumcyanat (FREYLO, *A. ch.* [8] 15, 287). — Krystalle (aus Petroläther und Alkohol).  $F$ : 166–168°.

4. **6-Amino-2-methyl-heptan,  $\zeta$ -Amino- $\beta$ -methyl-heptan, [ $\alpha,\epsilon$ -Dimethyl-n-heptyl]-amin**  $C_8H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ .

2- (oder 3-) Chlor-6-amino-2-methyl-heptan,  $\beta$ - (oder  $\gamma$ -) Chlor- $\zeta$ -amino- $\beta$ -methyl-heptan  $C_8H_{18}NCl = (CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$  oder Gemisch beider. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 6-Amino-2-methyl-heptan-(2) (WALLACH, *A.* 309, 27; W., RHOUSSOPOULOS, *C.* 1903 II, 1324; vgl. *B.* 38, 2805). — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen für sich neben einem Kohlenwasserstoff ( $C_8H_{18}$ , 2-Methyl-5-isopropyl-pyrrolidin (oder weniger wahrscheinlich 2,2,6-Trimethyl-piperidin) (W., R., *C.* 1903 II, 1324; vgl. *B.* 38, 2805). —  $C_8H_{18}NCl + HCl$ .  $F$ : 153° (W., R., *C.* 1903 II, 1324).

5. **4-Amino-4-methyl-heptan,  $\delta$ -[Aminomethyl]-heptan, [ $\beta$ -Propyl-n-amyl]-amin**  $C_8H_{19}N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Entsteht neben Dipropyllessigsäureamid beim Behandeln von Dipropylmalonsäurenitril mit Alkohol und Natrium; beim Destillieren des Produktes im Dampfstrom geht nur das  $\delta$ -[Aminomethyl]-heptan über (ERRERA, *G.* 26 II, 246). — Flüssig.  $Kp$ : 167° (korr.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. —  $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Blättchen (aus Wasser).  $F$ : 211° (Zers.).

1-Chlor-4'-amino-4-methyl-heptan,  $\alpha$ -Chlor- $\delta$ -[aminomethyl]-heptan, [ $\epsilon$ -Chlor- $\beta$ -propyl-n-amyl]-amin  $C_8H_{18}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 15-stdg. Erhitzen von [ $\epsilon$ -Phenoxy- $\beta$ -propyl-n-amyl]-amin mit 6 Tln. rauchender Salzsäure auf 100° (GRANGER, *B.* 28, 1203). — Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht 3-Propyl-piperidin. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

6. **2-Amino-2,5-dimethyl-hexan,  $\beta$ -Amino- $\beta,\epsilon$ -dimethyl-hexan, [Dime-thylisobutylcarbin]-amin, tert. Aminodisobutyl**  $C_8H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion von tert. Nitrodisobutyl (Bd. I, S. 163) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, *B.* 28, 1854; *Æ.* 38, 114; *C.* 1906 II, 312). —  $Kp_{49}^0$ : 144°.  $D_{20}^{25}$ : 0,7803;  $D_{20}^{25}$ : 0,7605. —  $C_8H_{19}N + HCl$ . Nadeln.  $F$ : 157–160°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther. — Sulfat.  $F$ : 235°. —  $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Täfelchen.

4- (oder 5-) Chlor-2-amino-2,5-dimethyl-hexan,  $\delta$ - (oder  $\epsilon$ -) Chlor- $\beta$ -amino- $\beta,\epsilon$ -dimethyl-hexan  $C_8H_{18}NCl = (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$  oder  $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 5-Amino-2,5-dimethyl-hexan-(2) (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* 36, 3366). —  $C_8H_{18}NCl + HCl$ . Aus Prismen zusammengesetzte Rosetten. Schwer löslich in Wasser. Wird von siedendem Wasser oder Alkohol unter Abspaltung von  $HCl$  zersetzt.

**4.5-Dibrom-2-amino-2.5-dimethyl-hexan,  $\delta,\delta$ -Dibrom- $\beta$ -amino- $\beta,\beta$ -dimethyl-hexan**  $C_8 H_{17} N Br_2 = (CH_3)_2 C Br \cdot CH Br \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Durch Zutropfen von Brom zu einer bromwasserstoffsäuren Lösung von 5-Amino-2.5-dimethyl-hexen-(2) (PAULY, HÜLTEN-SCHMIDT, *B.* 36, 3367). — Beim Destillieren mit KOH entstehen *a,a,\alpha',\alpha'*-Tetramethylpyrrolin und *a,a,\alpha',\alpha'*-Tetramethyl- $\beta$ -oxy-pyrrolidin. —  $C_8 H_{17} N Br_2 + HBr$ . Krystallflitter. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

**7. Sekundäres Aminooctan**  $C_8 H_{17} N = C_8 H_{17} \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion des sekundären Nitrooctans von AHRENS (Kp<sub>36</sub>: 114–115°;  $D^{20}_4$ : 0,9342) (Bd. I, S. 165) mit Zinn und Salzsäure, neben einem Isomeren (s. u.) (AHRENS, *B.* 40, 851). — Scharf riechende, farblose Flüssigkeit. Kp: 164–166°.  $D^{20}_4$ : 0,801. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_8 H_{17} N + HCl + AuCl_3 + 1\frac{1}{2} H_2 O$ . Gelbe Nadelchen (aus Wasser). F: 41–42°. Leicht löslich in Wasser. —  $2 C_8 H_{17} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwärzt sich über 200°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Alkohol-Äther.

**8. Sekundäres Aminooctan**  $C_8 H_{17} N = C_8 H_{17} \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion des sekundären Nitrooctans von AHRENS (Bd. I, S. 165) mit Zinn und Salzsäure, neben einem Isomeren (s. o.) (AHRENS, *B.* 40, 852). — Flüssig. Kp: 163–164°.  $D^{20}_4$ : 0,788. — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_8 H_{17} N + HCl + AuCl_3 + 1\frac{1}{2} H_2 O$ . Gelbe Blättchen. F: 42–43°. —  $2 C_8 H_{17} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Blättchen oder Nadeln. Zersetzt sich über 200°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkohol-Äther.

**9. Tertiäres Aminooctan**  $C_8 H_{17} N = C_8 H_{17} \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion des tertiären Nitrooctans von AHRENS (Kp<sub>36</sub>: 113–114°;  $D^{20}_4$ : 0,9671) (Bd. I, S. 165) mit Zinn und Salzsäure, neben einem Isomeren (s. u.) (AHRENS, *B.* 40, 850). — Farblose, scharf riechende Flüssigkeit. Kp: 155–156°.  $D^{20}_4$ : 0,8051. — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_8 H_{17} N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln oder derbe Krystalle. F: 77–79°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $2 C_8 H_{17} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkohol-Äther.

**10. Tertiäres (?) Aminooctan**  $C_8 H_{17} N = C_8 H_{17} \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion des tertiären Nitrooctans von AHRENS (Bd. I, S. 165) mit Zinn und Salzsäure, neben einem Isomeren (s. o.) (AHRENS, *B.* 40, 850). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $2 C_8 H_{17} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Verkohlt oberhalb 200°.

**11. Octylamin aus Petroleum-Octylchlorid**  $C_8 H_{17} N = C_8 H_{17} \cdot NH_2$  (wahrscheinlich Gemisch isomerer Octylamine). Vgl. darüber PELOUZE, CAHOUS, *J.* 1863, 529.

## 9: Amine $C_9 H_{21} N$ .

**1. 1-Amino-nonan,  $\alpha$ -Amino-nonan, prim. n-Nonylamin**  $C_9 H_{21} N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitro-nonan mit Eisenfeile und verd. Essigsäure (WORSTALL, *Am.* 21, 234). Bei der Reduktion von 1.1-Dinitro-nonan mit Aluminium-amalgam in Äther neben anderen Produkten (PONZIO, *J. pr.* [2] 65, 200). Aus Caprinsäureamid mit Brom und Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 773). Neben anderen Verbindungen aus dem Oxim der  $\beta$ -Keto-stearinsäure durch Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure und darauf folgende Spaltung mit rauchender Salzsäure (BEHREND, *B.* 29, 808). — Flüssig. Kp: ca. 195° (A. W. H.). —  $2 C_9 H_{21} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol) (P.).

Essigsäure-n-nonylamid, N-n-Nonyl-acetamid, Acetyl-n-nonylamin  $C_{11} H_{23} ON = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Methyl-n-nonyl-ketoxim mit 80%iger Schwefelsäure (THOMS, *C.* 1901 I, 524). — Blättchen. F: 34–35°.

N-n-Nonyl-N'-caprinyln-harnstoff  $C_{19} H_{40} O_2 N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Caprinsäureamid mit Brom und Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 761). — Fettglänzende Blättchen. F: 101°.

**2. 2-Amino-nonan,  $\beta$ -Amino-nonan, [Methyl-n-heptyl-carbin]-amin, [ $\alpha$ -Methyl-n-octyl]-amin**  $C_9 H_{21} N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von Methyl-n-heptyl-ketoxim in Alkohol mit Natrium und Essigsäure bei 70–75° (THOMS, MANNION, *B.* 36, 2555; vgl. M., *B.* 35, 2146). — Farbloses, stark alkal. Öl. Kp<sub>17</sub>: 69–69,5° (T., M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_9 H_{21} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zers. gegen 210° (T., M.).

**3. 1-Amino-2-methyl-octan,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl-octan, [ $\beta$ -Methyl-n-octyl]-amin**  $C_9 H_{21} N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von 2-Methyloctannitril-(1) (Bd. II, S. 354) mit Natrium und absolutem Alkohol (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3355). — Öl. Kp: 185–186°. — Das Hydrochlorid gibt durch Behandlung mit  $AgNO_3$

und Destillation der erhaltenen Lösung 2-Methyl-octen-(1) und Dimethyl-n-hexylcarbinol (?) (Bd. I, S. 424). —  $C_9H_{21}N + HCl$ . Nadeln. F: 130°. —  $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$ . Niederschlag, aus gelben Nadeln bestehend.

**Oxalsäure-bis-[ $\beta$ -methyl-n-octyl-amid]**  $C_{36}H_{40}O_8N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Amino-2-methyl-octan beim Erwärmen mit Oxalester in Äther (F., S., B. 24, 3358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°.

**N-[ $\beta$ -Methyl-n-octyl]-harnstoff**  $C_{10}H_{23}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem Hydrochlorid des 1-Amino-2-methyl-octans mit Kaliumcyanat beim Erwärmen in Wasser (F., S., B. 24, 3358). — Vierseitige Prismen (aus Wasser). F: 92°.

4. **2-Amino-2.6-dimethyl-heptan,  $\beta$ -Amino- $\beta$ , $\zeta$ -dimethyl-heptan, [ $\alpha$ , $\alpha$ , $\epsilon$ -Trimethyl-n-hexyl]-amin**  $C_9H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Aus 2-Nitro-2.6-dimethyl-heptan (Bd. I, S. 167) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, *Ж.* 38, 120; C. 1906 II, 313). — Kp<sub>754</sub>: 163,5–166,5°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,7860; D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,7533. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42455. —  $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Blättchen.

5. **4-Amino-2.6-dimethyl-heptan,  $\delta$ -Amino- $\beta$ , $\zeta$ -dimethyl-heptan, [Diisobutylcarbin]-amin**  $C_9H_{21}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot NH_2$ . B. Aus Diisobutylketoxim mit Alkohol und Natrium (NOYES, *Am.* 15, 544). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 166–167°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,772. —  $C_9H_{21}N + HCl$ . Nadeln. F: 247–248°.

6. **Nonylamin aus Petroleum-Nonylchlorid**  $C_9H_{21}N = C_9H_{19} \cdot NH_2$  (wahrscheinlich Gemisch isomerer Amino-nonane). Vgl. darüber PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529.

## 10. Amine $C_{10}H_{23}N$ .

1. **1-Amino-decan,  $\alpha$ -Amino-decan, prim. n-Decylamin**  $C_{10}H_{23}N = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Destillation von N-n-Decyl-N'-undecanoyl-harnstoff mit gepulvertem Ätzkali (EHESTÄDT, Diss. [Freiburg i. B., 1886], S. 22). — F: 17°. Kp: 216–218°. —  $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$ . Blättchen.

**N-n-Decyl-N'-undecanoyl-harnstoff**  $C_{22}H_{44}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von Undecanamid mit Brom und Alkalilauge (EHESTÄDT, Diss. [Freiburg i. B., 1886], S. 21). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°.

2. **2-Amino-2.7-dimethyl-octan,  $\beta$ -Amino- $\beta$ , $\eta$ -dimethyl-octan, [ $\alpha$ , $\alpha$ , $\zeta$ -Trimethyl-n-heptyl]-amin**  $C_{10}H_{23}N = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von 2-Nitro-2.7-dimethyl-octan mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, B. 28, 1856; *Ж.* 38, 137; C. 1906 II, 314). — Flüssig. Kp<sub>758</sub>: 190°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,7815; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42793 (Ko.). — Durch Einw. von Brom bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge entsteht ein Öl  $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NBr_2$ , welches, mit  $Ag_2O$  behandelt, 2.7-Dimethyl-octen-(2) (Bd. I, S. 224) liefert (KISHNER, *Ж.* 32, 381; C. 1900 II, 725).

3. **3- (oder 4-) Amino-2.7-dimethyl-octan,  $\gamma$ - (oder  $\delta$ -) Amino- $\beta$ , $\eta$ -dimethyl-octan**  $C_{10}H_{23}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot NH_2$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von 3- (oder 4-) Nitro-2.7-dimethyl-octan (Bd. I, S. 169) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, B. 29, 2200; *Ж.* 38, 135; C. 1906 II, 314). — Flüssig. Kp: 190–192°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,7934.

## 11. Amine $C_{11}H_{25}N$ .

1. **1-Amino-undecan,  $\alpha$ -Amino-undecan, prim. n-Undecylamin**  $C_{11}H_{25}N = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus dem N-Undecyl-carbaminsäuremethylester durch Destillation mit Kalk (JEFFREYS, *Am.* 22, 33). Aus N-Undecyl-N'-lauryl-harnstoff durch Destillation mit gepulvertem Kali (EHESTÄDT, Diss. [Freiburg i. B., 1886], S. 17). — F: 15° (J.); 16,5° (E.). Kp<sub>745</sub>: 232° (J.); Kp: 233–234° (E.). Mit Wasserdampf flüchtig (ARNAUD, *Bl.* [3] 27, 494). —  $C_{11}H_{25}N + HCl$ . Plättchen. F: ca. 140° (A.). Unlöslich in Äther (J.), schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und Alkohol (A.). — Saures Oxalat  $C_7H_{15}N + 2C_2H_2O_4$ . Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (A.). —  $2C_{11}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (J.).

**Essigsäure-n-undecylamid, N-n-Undecyl-acetamid, Acetyl-n-undecylamin**  $C_{13}H_{27}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch BECKMANNsche Umlagerung von Methyl-n-undecyl-ketoxim mit  $PCl_5$  (BLAISE, GUÉRIN, *Bl.* [3] 29, 1211). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47–48°.



**N-n-Undecyl-carbamidsäure-methylester, N-n-Undecyl-urethylan**  $C_{13}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch raschen Zusatz von Natriummethylat zu methylalkoh. Lösung von Laurinsäureamid und Brom (JEFFREYS, *Am.* 22, 31). — Blättchen. F: 45–47°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Flüssigkeiten.

**N-n-Undecyl-N'-lauryl-harnstoff**  $C_{24}H_{48}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . B. Aus Laurinsäureamid durch Brom und wäbr. Alkali (EHESTÄDT, Diss. [Freiburg i. B., 1886], S. 15) oder durch Brom und Natriummethylat in Methylalkohol, in letzterem Falle neben n-Undecylcarbamidsäuremethylester (JEFFREYS, *Am.* 22, 33). — Krystallinische Schuppen. F: 108° (E.), 105° (J.). Schwer löslich, außer in heißem Alkohol (J.).

2. **2-Amino-undecan,  $\beta$ -Amino-undecan, [Methyl-n-nonyl-carbin]-amin, [ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-amin, sek. n-Undecylamin**  $C_{11}H_{25}N = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von 5 g Methyl-n-nonylketoxim in 80 g Eisessig und 15 g Wasser (PONZIO, *G.* 24 II, 277) oder durch Behandlung dieses Oxims mit Natrium und Alkohol unter Zusatz von Essigsäure bei 70–75° (THOMS, MANNICH, *B.* 36, 2554; vgl. M., *B.* 35, 2145). — Flüssig. Kp<sub>41</sub>: 230–231° (P.); Kp<sub>26</sub>: 113–114° (M.; T., M.). — Zieht rasch  $CO_2$  an (P.). Reizt bei höherer Temp. die Atmungsorgane heftig (T., M.). —  $C_{11}H_{25}N + HCl$ . Flache Nadeln (aus Ligroin). F: 83–84° (P.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $2 C_{11}H_{25}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Tafeln (aus Alkohol) (P.), Nadeln oder Blättchen (aus Wasser) (T., M.). Schwärzt sich bei raschem Erhitzen gegen 240°, ohne zu schmelzen (P.; T., M.).

**Essigsäure-[ $\alpha$ -methyl-n-decyl-amid], N-[ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-acetamid, Acetyl-[ $\alpha$ -methyl-n-decyl]-amin**  $C_{13}H_{27}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus [Methyl-n-nonyl-carbin]-amin mit Essigsäureanhydrid in Äther (PONZIO, *G.* 24 II, 279). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58°. Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol.

**N-[ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-harnstoff**  $C_{12}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-thioharnstoff durch Quecksilberoxyd (PONZIO, *G.* 24 II, 287). Tafelchen (aus Äther). F: 127°. Sehr wenig löslich in Ligroin.

**N,N'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-n-decyl]-harnstoff**  $C_{23}H_{48}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . B. Aus N,N'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-n-decyl]-thioharnstoff durch Quecksilberoxyd in Alkohol (PONZIO, *G.* 24 II, 283). — Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 94° bis 95°. Schwer löslich in kaltem Benzol und Aceton.

**N-[ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-thioharnstoff**  $C_{12}H_{26}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus [ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-senföhl mit alkoh. Ammoniak (PONZIO, *G.* 24 II, 286). — Tafeln (aus Alkohol). F: 95°. Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Chloroform. —  $4 C_{12}H_{26}N_2S + PtCl_2$ . Gelbe amorphe Krusten (aus Alkohol). F: ca. 200°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer in Alkohol.

**N,N'-Bis-[ $\alpha$ -methyl-n-decyl]-thioharnstoff**  $C_{23}H_{48}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von [ $\alpha$ -methyl-n-decyl]-dithiocarbamidsäurem [ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-amin mit Alkohol (PONZIO, *G.* 24 II, 281). — Tafelchen (aus Alkohol). F: 50–51°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. —  $4 C_{23}H_{48}N_2S + PtCl_2$ . Amorphes orangefarbenes Pulver. F: ca. 60°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

**N-[ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-dithiocarbamidsäure**  $C_{12}H_{25}NS_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ . B. Das [ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-amin-Salz entsteht aus [ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-amin, gelöst in Äther, und  $CS_2$  (P., *G.* 24 II, 281). — [ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-amin-Salz  $C_{12}H_{25}NS_2 + C_{11}H_{23} \cdot NH_2$ . — Prismen (aus Äther). F: 66°. Sehr leicht löslich in absol. Äther.

**[ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-isothiocyanat, [ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-senföhl, sek. n-Undecylsenföhl**  $C_{12}H_{23}NS = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot N \cdot CS$ . B. Durch Kochen von [ $\alpha$ -methyl-n-decyl]-dithiocarbamidsäurem [ $\alpha$ -Methyl-n-decyl]-amin mit  $HgCl_2$  in alkoh. Lösung (P., *G.* 24 II, 285). — Flüssig. Siedet gegen 270° nicht unzersetzt. Kp<sub>17</sub>: 163–164°.

3. **5-Amino-2,8-dimethyl-nonan, Aminodiiisoamylmethan, [Diisoamyl-carbin]-amin**  $C_{11}H_{25}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CH \cdot NH_2$ .

**5-Dimethylamino-2,8-dimethyl-nonan, [Dimethylamino]-diisoamyl-methan**  $C_{13}H_{29}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CH \cdot N(CH_3)_2$ . B. Als Nebenprodukt in geringer Menge bei der Einw. von Dimethylformamid auf Isoamylmagnesiumchlorid, neben Isobutylacetaldehyd (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 31, 1324). — Flüssigkeit von aminartigem Geruch. Kp<sub>13</sub>: 110°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

12. **1-Amino-dodecan,  $\alpha$ -Amino-dodecan, prim. n-Dodecylamin**  $C_{12}H_{27}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von N-Dodecyl-N'-tridecanoyl-harnstoff mit Kalilauge (LUTZ, *B.* 19, 1440). Durch Reduktion von Laurinsäurenitril mit Natrium und

Alkohol (KRAFFT, *B.* **23**, 2363). Aus Laurinsäureamid durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol oder Äthylalkohol (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* **25**, 348). — Krystallmasse. F: 25° (Lv.), 27–28° (K.). Kp: 247–249° (Lv.); Kp<sub>15</sub>: 134–135° (K.). — C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N + HCl. Nadelchen (Lv.). — 2C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub>. Gelbe glänzende Flitter (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215° (Lv.).

**N-n-Dodecyl-N'-tridecanoyl-harnstoff** C<sub>26</sub>H<sub>55</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>10</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO·NH·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>11</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Tridecanamid mit Brom und Natronlauge (LUTZ, *B.* **19**, 1440). — F: 100,5°.

**13. 1-Amino-tridecan, α-Amino-tridecan, prim. n-Tridecylamin** C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>N = CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>. *B.* Beim Destillieren von 1 Tl. N-Tridecyl-N'-myristyl-harnstoff mit 1 Tl. festem Kali (LUTZ, *B.* **19**, 1436; BLAU, *M.* **26**, 101). Aus N-Tridecyl-carbamidsäuremethylester durch Destillation mit festem Ätzkali (*B.*). — Glänzende fettige Masse von laugenartigem Geruch (L.). F: 27°; Kp: 265° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (L.), kaum löslich in Wasser (B.). — C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>N + HCl. Nadeln. Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Äther (B.). — 2C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>N + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Seideglänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 200°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (L.). — 2(C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub>). Glänzende gelbe Flitterchen (aus Alkohol) (L.). Zersetzt sich bei 233° (L.), bei 205° unter Schwärzung, ohne zu schmelzen (B.). Schwer löslich in heißem Alkohol (L.).

**N-n-Tridecyl-carbamidsäure-methylester, N-n-Tridecyl-urethylan** C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Man gibt zu einer methylalkoh. Lösung von Myristinsäureamid Brom in CCl<sub>4</sub> und trägt in die erhaltene Lösung des Bromamids eine methylalkoh. Lösung von Natriummethylat ein; von dem gleichzeitig entstandenen Tridecyl-myristylharnstoff trennt man durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (BLAU, *M.* **26**, 99). — Blätter (aus 75%igem Alkohol). F: 53–54°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

**N-n-Tridecyl-N'-myristyl-harnstoff** C<sub>26</sub>H<sub>55</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO·NH·CO·[CH<sub>2</sub>]<sub>12</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Beim Behandeln von Myristinsäureamid mit Kalilauge und Brom (REIMER, WILL, *B.* **18**, 2016; vgl. LUTZ, *B.* **19**, 1436). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103°; unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, löslich in Äther (R., W.).

**14. 1-Amino-tetradecan, α-Amino-tetradecan, prim. n-Tetradecylamin** C<sub>14</sub>H<sub>31</sub>N = CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>12</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>. *B.* Durch Reduktion einer alkoh. Lösung von Myristinaldehydoxim mit Natriumamalgam; man hält die Lösung durch zeitweiligen Zusatz von Essigsäure stets sauer (KRAFFT, *B.* **23**, 2361). Durch Reduktion von Myristinsäurenitril, gelöst in Alkohol, mit Natrium (K.). Aus Bernsteinsäure-mono-[tetradecylamid] (s. u.) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure (SHUKOW, SCHESTAKOW, *J. pr.* [2] **67**, 419). — Krystallinisch. F: 37°; Kp<sub>15</sub>: 162° (K.). — C<sub>14</sub>H<sub>31</sub>N + HCl. Blättchen (aus Äther). Schwer löslich in kaltem Äther, leicht in Alkohol (K.). — 2C<sub>14</sub>H<sub>31</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub> (K.).

**Bernsteinsäure-mono-n-tetradecylamid, N-n-Tetradecyl-succinamidsäure** C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>N = CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>12</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen des Oxims der γ-Keto-stearinsäure mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 70° (SHUKOW, SCHESTAKOW, *ZE.* **35**, 20; *C.* **1903** I, 825; *J. pr.* [2] **67**, 419). — Nadeln. F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser.

**15. 1-Amino-pentadecan, α-Amino-pentadecan, prim. n-Pentadecylamin** C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>N = CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>13</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>. *B.* Aus N-Pentadecyl-carbamidsäure-methylester durch Destillieren mit dem 3–4-fachen Gewicht Kalk (JEFFREYS, *B.* **30**, 900; *Am.* **22**, 21). Aus N-Pentadecyl-carbamidsäure-äthylester durch konz. Salzsäure bei 100° (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 435). Aus N,N'-Di-n-pentadecyl-harnstoff durch Destillation mit gelochtem Kalk (C., D.). — Wachsartige, eigentümlich riechende Masse (J.); farblose Kryställchen (C., D.). F: 36,5° (J.), 34° (C., D.). Kp: 299–301° (C., D.). In Alkohol und Äther leicht löslich (C., D.). — Zieht an der Luft begierig Wasser und CO<sub>2</sub> an (J.). — C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>N + HCl. Fettige blättrige Krystallmasse. Zersetzt sich bei höherer Temp., ohne zu schmelzen. In Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol leicht (J.). — 2C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>N + 2HCl + PtCl<sub>4</sub>. Nadelchen. Zersetzt sich bei 200° (C., D.). In Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich (J.).

**N-n-Pentadecyl-carbamidsäure-methylester, N-n-Pentadecyl-urethylan** C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>13</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Palmitinsäurechloramid durch

Natriummethylat in Methylalkohol (JEFFREYS, *B.* 30, 899; *Am.* 22, 19). Aus Palmitinsäureamid durch Einw. von Natriummethylat und Brom in Methylalkohol (J.). — Blättchen. F: 61–62°. Schwer löslich in kaltem Ligroin und Alkohol, leicht in Äther.

N-n-Pentadecyl-carbamidsäure-äthylester, N-n-Pentadecyl-urethan  $C_{15}H_{31}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Palmitinsäureamid durch Natriumäthylat und Brom in Alkohol (J., *Am.* 22, 41). Aus Palmitinsäureazid und siedendem Alkohol (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] 64, 432). — Blättchen. F: 54° (J.), 51° (C., D.).  $Kp_{14}$ : 225° (J.).

N-n-Pentadecyl-carbamidsäure-chlorid  $C_{15}H_{31}ONCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COCl$ . B. Aus salzsaurem n-Pentadecylamin und  $COCl_2$  durch Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr (JEFFREYS, *Am.* 22, 26). — Spaltet beim Erhitzen nur langsam  $HCl$  ab.

N-n-Pentadecyl-harnstoff  $C_{15}H_{31}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem n-Pentadecylamin und Kaliumcyanat (JEFFREYS, *B.* 30, 901; *Am.* 22, 22). — F: 109°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

N,N'-Di-n-pentadecyl-harnstoff  $C_{30}H_{61}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$ . B. Aus n-Pentadecylcarbonimid und n-Pentadecylamin (J., *Am.* 22, 28). Aus Palmitinsäureazid in Äther durch siedendes Wasser (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] 64, 433). — Nadeln. F: 113° (J.), 110° (C., D.). Schwer löslich in heißem Alkohol (J.).

N,N'-Di-n-pentadecyl-thioharnstoff  $C_{30}H_{61}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$ . B. Aus n-pentadecyl-dithiocarbamidsäurem n-Pentadecylamin durch Erhitzen im Druckrohr auf 100° (JEFFREYS, *Am.* 22, 25). — F: 88,5°.

N-n-Pentadecyl-dithiocarbamidsäure  $C_{15}H_{31}NS_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ . B. Das n-Pentadecylamin-Salz entsteht aus n-Pentadecylamin und  $CS_2$  in Äther (JEFFREYS, *Am.* 22, 24). — n-Pentadecylamin-Salz  $C_{15}H_{31}NS_2 + C_{15}H_{31} \cdot NH_2$ . F: 99°.

Isoocyanensäure-n-pentadecylester, n-Pentadecylisocyanat, n-Pentadecylcarbonimid  $C_{15}H_{31}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO$ . B. Aus n-Pentadecyl-carbamidsäure-chlorid durch Erhitzen mit  $CaO$  (JEFFREYS, *Am.* 22, 27). — F: 8–14°.

n-Pentadecylisothiocyanat, n-Pentadecylsenföl  $C_{15}H_{31}NS = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot N \cdot CS$ . B. Aus n-Pentadecylamin und  $CS_2$  bei längerem Kochen mit Alkohol (JEFFREYS, *Am.* 22, 25). — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. Nicht rein erhalten.

16. 1-Amino-hexadecan,  $\alpha$ -Amino-hexadecan, prim. n-Hexadecylamin, Cetylamin  $C_{16}H_{33}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Man trägt in eine Lösung von 3 Tln. Palmitinsäurenitril in 30 Tln. absol. Alkohol 4 Tle. Natrium in kleinen Portionen ein, erwärmt dann allmählich im Ölbad bis 120°, gießt die warme Lösung in viel Wasser und säuert mit Salzsäure an. Das gefällte Hydrochlorid wird in wenig Alkohol gelöst und bei 0° mit viel Äther gefällt (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 812). — Blätter. F: 45–46°.  $Kp$ : 330° (korr.);  $Kp_{15}$ : 187°. — Zieht schnell  $CO_2$  an. —  $C_{16}H_{33}N + HCl$ . Blätter (aus Äther-Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Hydrojodid. F: 170–172° (Zers.). —  $2 C_{16}H_{33}N + 2 HCl + PtCl_4$  (im Vakuum getrocknet).

Äthylcetylamin  $C_{16}H_{33}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrojodid entsteht aus Cetylamin und überschüssigem Äthyljodid bei 150° (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 814). — Kristallinische Masse. F: 27–28°. Siedet nicht unzersetzt bei 342° (korr.);  $Kp_{15}$ : 195° bis 196°. —  $C_{16}H_{33}N + HI$ . Blättchen (aus Äther-Alkohol). Zersetzt sich bei 162–166°.

Diäthylcetylamin  $C_{18}H_{37}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus 5 Tln. Cetyljodid und 2 Tln. Diäthylamin bei 150° (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 814). — Blättrig-kristallinisch. F: 6–8°.  $Kp$ : 355° (korr.);  $Kp_{15}$ : 204–206°. —  $2 C_{18}H_{37}N + 2 HCl + PtCl_4$ .

Triäthylcetylammmoniumjodid  $C_{22}H_{45}NI = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3$ . B. Aus Diäthylcetylamin und Äthyljodid (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 814). — F: 180–181° (Zers.).

Tricetylamin  $C_{48}H_{99}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_2)_3N$ . B. Aus Cetyljodid und  $NH_3$  bei 150° (FRIDAU, *A.* 83, 25). — Nadeln. F: 39° (F.). — Wird in äther. Lösung durch Brom nicht verändert (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* 20, 62). —  $2 C_{48}H_{99}N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelber Niederschlag (F.).

17. 1-Amino-heptadecan,  $\alpha$ -Amino-heptadecan, prim. n-Heptadecylamin  $C_{17}H_{35}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus N-Heptadecyl-N'-stearyl-harnstoff durch Schmelzen mit Kali (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 774), durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° (A. W. H.) oder am besten durch Erhitzen mit nicht ganz wasserfreiem Kalk (TURPIN, *B.* 21, 2487). Durch Destillation von N-Heptadecyl-carbamidsäure-methylester mit Kalk (JEFFREYS, *Am.* 22, 31). — Kristallinisch. F: 49°;  $Kp$ : 335–340° (T.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (A. W. H.). Unlöslich in Wasser (A. W. H.). Löslich in Alkohol und Äther

(T.). —  $C_{17}H_{37}N + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol (T.). —  $2C_{17}H_{37}N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystallflitter (A. W. H.).

**N-n-Heptadecyl-carbamidsäure-methylester, N-n-Heptadecyl-urethylan**  $C_{19}H_{39}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Stearinsäureamid durch Einw. von Brom und Natriummethylat in Methylalkohol (97% Ausbeute) (JEFFREYS, *Am.* **22**, 30). — Blättchen. F: 63—64°.

**N-n-Heptadecyl-carbamidsäure-äthylester, N-n-Heptadecyl-urethan**  $C_{20}H_{41}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus n-Heptadecyl-carbonimid und Alkohol (TURPIN, *B.* **21**, 2491). — Blättchen (aus Alkohol). F: 62°.

**N-n-Heptadecyl-harnstoff**  $C_{18}H_{35}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus n-Heptadecylamin und Kaliumcyanat beim Eindampfen der alkoh. Lösung (TURPIN, *B.* **21**, 2491). — F: 109°. Schwer löslich in Alkohol.

**N,N'-Di-n-heptadecyl-harnstoff**  $C_{35}H_{73}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . B. Aus N,N'-Di-n-heptadecyl-thioharnstoff und  $HgO$  in Alkohol (TURPIN, *B.* **21**, 2491). — F: 75°. Schwer löslich in Alkohol.

**N-n-Heptadecyl-N'-stearyl-harnstoff**  $C_{36}H_{73}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . B. Aus Stearinsäureamid mit Brom und Alkalilauge beim Erwärmen auf dem Wasserbade (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 761). — Blättchen. F: 112°.

**N-n-Heptadecyl-thioharnstoff**  $C_{18}H_{35}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus n-Heptadecylsenföl mit alkoh. Ammoniak bei 100° (TURPIN, *B.* **21**, 2490). — F: 110—111°. Schwer löslich in Alkohol.

**N,N'-Di-n-heptadecyl-thioharnstoff**  $C_{35}H_{72}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . B. Bei 20-stdg. Erhitzen von n-heptadecyl-dithiocarbamidsäurem n-Heptadecylamin mit Alkohol auf 100° (T., *B.* **21**, 2490). — F: 94°. Schwer löslich in Alkohol.

**N-n-Heptadecyl-dithiocarbamidsäure**  $C_{18}H_{37}NS_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ . B. Das n-Heptadecylamin-Salz entsteht aus n-Heptadecylamin mit  $CS_2$  in Äther in der Kälte (TURPIN, *B.* **21**, 2489). — n-Heptadecylamin-Salz  $C_{18}H_{37}NS_2 + C_{17}H_{35} \cdot NH_2$ . Pulver. Schmilzt bei 90° unter Zers.

**Isocyansäure-n-heptadecylester, n-Heptadecylisocyanat, n-Heptadecylcarbonimid**  $C_{18}H_{35}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO$ . B. Aus Stearinsäurechlorid und Natriumazid in Benzol (SCHROETER, *B.* **42**, 3359). — Flüssig.  $Kp_{17}$ : 208—209°.

**n-Heptadecylisothiocyanat, n-Heptadecylsenföl**  $C_{18}H_{35}NS = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot N \cdot CS$ . B. Entsteht neben wenig N,N'-Di-n-heptadecyl-thioharnstoff beim Erwärmen von Heptadecylamin mit  $CS_2$  und Alkohol (TURPIN, *B.* **21**, 2490). — F: 32°. Destilliert unter Zers. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

## 18. Myricylamin $C_{30}H_{63}N^+ = C_{30}H_{61} \cdot NH_2$ .

**Dimyricylamin**  $C_{60}H_{126}N = (C_{30}H_{61})_2 \cdot NH$ . B. Bei anhaltendem Einleiten von Ammoniak in Myricyljodid bei 120° (PIEVERLING, *A.* **183**, 351). — Krystallinisch. F: 78°.

## 2. Monoamine $C_n H_{2n+1} N$ .

**1. Amino-äthen, Amino-äthylen, Äthenyl-amin, Vinylamin**  $C_2H_5N = CH_2 : CH \cdot NH_2$ . Die früher als Vinylamin aufgefaßte Verbindung  $C_2H_5N$  ist von HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2036, (vgl.: M., *B.* **33**, 764; M., FROBENIUS, *B.* **34**, 3544) als Äthylenimin  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > NH$  erkannt worden. Sie wird daher unter den heterocyclischen Verbindungen, Syst. No. 3035, abgehandelt.

**Trimethyl-vinyl-ammoniumhydroxyd, Neurin**  $C_5H_{13}ON = CH_2 : CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . Vorbemerkung: Eine von LIEBREICH (*A.* **134**, 35) „Neurin“ genannte Verbindung wurde von BARYER (*A.* **140**, 306; **142**, 322; vgl. ferner WURTZ, *A. Spl.* **6**, 116, 197) als Cholin (s. Syst. No. 353) erkannt; dementsprechend ist in der älteren Literatur statt „Neurin“ meist „Cholin“ zu lesen (vgl. auch BRIEGER, Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 31).

V. Neurin (Trimethylvinylammoniumhydroxyd) bezw. Salze desselben kommen vor: In den Nebennieren (LOHMANN, *C.* **1909** II, 43); im Harn (KUTSCHER, *Loh.*, *H.* **48**, 5); in LIEBIG'S Fleischextrakt (?) (Ku., *Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel* **11**, 582;

vgl. KRIMBERG, *H.* 56, 422); in gefaulten Lorcheln (*Helvella esculenta*) (BERLINERBLAU, *Mittel. a. d. Naturforschenden Gesellsch. in Bern* 1888, 126). — B. Aus Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-ammoniumbromid  $(CH_3)_3N(CH_2 \cdot CH_2Br)Br$  beim Behandeln mit Silberoxyd (A. W. HOFMANN, *C. r.* 47, 559; *J.* 1858, 339; vgl. auch BAEYER, A. 140, 311) oder mit alkoh. Kalilauge bei  $100^\circ$  (LUCIUS, *Ar.* 245, 217). Aus Trimethyl- $[\beta$ -jod-äthyl]-ammoniumjodid durch Einw. von Silberoxyd (E. SCHMIDT, BODE, A. 267, 311; vgl. auch BAEYER, A. 140, 311; 142, 323), in geringer Menge auch (neben Cholin) beim Erhitzen mit Silbernitrat auf dem Wasserbade (E. SCHMIDT, A. 267, 303). Beim Erhitzen von Äthylenbromid in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Trimethylamin auf  $100^\circ$ , neben vielen anderen Produkten (E. SCHMIDT, KLEINE, A. 337, 82, 85). Aus salzsaurem Cholin durch Einw. von faulem Blut und von Heuinfus (E. SCHMIDT, WEISS, C. 1887, 1345). Entsteht neben anderen Produkten bei 5–6-tägiger Fäulnis von Fleisch (BRIEGER, B. 16, 1190, 1406; 17, 516, 1137).

Sirupöse Flüssigkeit, die an der Luft begierig  $CO_2$  anzieht und dadurch in eine krystallinische zerfließliche Masse übergeht (GULEWITSCH, *H.* 26, 176). Treibt Ammoniak schon in der Kälte aus seinen Salzen aus (GU., *H.* 26, 176). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 367. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 9, 84. — Neurin wird durch heiße verd. Salpetersäure nicht verändert; mit Permanganat in sodaalkal. Lösung entsteht etwas Trimethylamin (E. SCHMIDT, WAGNER, A. 337, 62, 64). Bromwasserstoffsäures Neurin wird durch nascenten Wasserstoff weder in saurer noch in alkal. Lösung reduziert (SCH., W., A. 337, 66). Es liefert mit Brom in Alkohol Trimethyl- $[\alpha, \beta$ -dibrom-äthyl]-ammoniumbromid, in Wasser oder Chloroform das Perbromid  $(CH_3)_3N(CHBr \cdot CH_2Br)Br_3$  (BODE, A. 267, 278). Neurin wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temp. nicht verändert, auf dem Wasserbade unter Druck entsteht Trimethyl- $[\beta$ -jod-äthyl]-ammoniumjodid  $(CH_3)_3N(CH_2 \cdot CH_2I)I$  (E. SCHMIDT, A. 267, 301). Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf die wäßrige Lösung von salzsaurem Neurin entsteht Trimethyl-chloroxyäthyl-ammoniumchlorid  $(CH_3)_3N[CH(OH) \cdot CH_2Cl]Cl$  oder  $(CH_3)_3N[CH(Cl \cdot CH_2 \cdot OH)Cl]$  (s. u.) (BODE, A. 267, 288). Mit schwefliger Säure entsteht Taurobetain

$(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot O$  (E. SCHMIDT, WAGNER, A. 337, 63). Verd. wäßr. Lösungen von Neurin können ohne Zers. gekocht werden, aus konz. Lösungen entweicht dagegen beim Kochen Trimethylamin (GULEWITSCH, *H.* 26, 187). Salzsaures Neurin kann mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbade ohne Zers. erwärmt werden (GU.). Es wird in verd. Lösung weder beim Kochen mit konz. Barytwasser noch bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat in der Kälte zersetzt (GU.).

Neurin ist sehr giftig. Physiologische Wirkung: BRIEGER, B. 17, 516; Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 28; MOTT, HALIBURTON, C. 1890 II, 61.

Mikrochemischer Nachweis: BOLLAND, *M.* 29, 976. Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: Salzsaures Neurin wird in wäßr. Lösung gefällt durch Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismutjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumzinkjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Bromwasser, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Platinchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure, dagegen nicht durch Quecksilbercyanid (GULEWITSCH, *H.* 26, 177). Zum Unterschiede von salzsaurem Cholin entstehen diese Niederschläge in viel verdünnten Lösungen (GU.). Trennung von Neurin und Cholin s. bei Cholin, Syst. No. 353.

Salz. Chlorid. Sehr hygroskopisch (LUCIUS, *Ar.* 245, 247). —  $C_5H_{12}N \cdot Br$ . Hygroskopische Warzen. F:  $193^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (BODE, A. 267, 276). —  $C_5H_{12}N \cdot I$ . Nadeln. F:  $196^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol (BODE). —  $C_5H_{12}N \cdot O \cdot CrO_2 \cdot OH + H_2O$ . Gelbrote Nadeln (aus Wasser). Schmilzt rasch erhitzt bei  $278^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser (CRAMER, C. 1904 I, 1645). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_5H_{12}N \cdot Cl + AuCl_3$ . Lange gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zers. bei  $228–232^\circ$  (GULEWITSCH, *H.* 26, 184), bei  $238–239^\circ$  (E. SCHMIDT, KLEINE, A. 337, 85), bei raschem Erhitzen bei  $248^\circ$  (KUTSCHER, LOHMANN, *H.* 48, 5; Ku., *Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel* 11, 582). 100 Tle. Wasser lösen bei  $21,5^\circ$  0,297 Tle. Salz (GU.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, aus dem es durch Äther gefällt wird (GU.). —  $C_5H_{12}N \cdot Cl + HgCl_2$ . Krystalle. F:  $198,5^\circ$  bis  $199,5^\circ$  (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (GU.). —  $C_5H_{12}N \cdot Cl + 6 HgCl_2$ . Triklone (GU., Z. Kr. 33, 423) Tafeln. F:  $230,5–234^\circ$  (Zers.). Schwerer löslich in Wasser als die vorhergehende Verbindung (GU., *H.* 26, 185). —  $2 C_5H_{12}N \cdot Cl + PtCl_4$ . Regulär (GU., Z. Kr. 32, 422). Schmilzt unter starker Zers. bei  $195,5–198^\circ$  (GU., *H.* 26, 182), bei  $213^\circ$  (LUCIUS, *Ar.* 245, 247), bei  $213–214^\circ$  (BODE, A. 267, 275). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (BODE). 100 Tle. Wasser lösen bei  $20,5^\circ$  2,66 Tle. Salz (GU., *H.* 26, 183).

Trimethyl-chloroxyäthyl-ammoniumchlorid  $C_5H_{13}ONCl_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot N(CH_3)_3Cl$  oder  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot N(CH_3)_3Cl$ . B. Aus Trimethylvinylammoniumchlorid  $CH_2 \cdot CH \cdot N(CH_3)_3Cl$  und wäßr. unterchloriger Säure (BODE, A. 267, 289). — Wird von Sn + HCl zu Trimethyl-chloräthyl-ammoniumchlorid reduziert. Gibt mit Silberoxyd Trimethyl-

[ $\alpha,\beta$ -dioxy-äthyl]-ammoniumchlorid  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ . —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OCIN} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefarbene Prismen. F: 205–207°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

Trimethyl-chloräthyl-ammoniumchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ . B. Aus Trimethyl-chloroxyäthyl-ammoniumchlorid (S. 204) mit  $\text{Sn} + \text{HCl}$  (BODE, A. 267, 290). —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Hellgelber Niederschlag. F: 260°. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Diäthyl-vinyl-amin  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von Diäthyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,51) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 200° (LADENBURG, B. 15, 1148). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 138–140°.

Triäthyl-vinyl-ammoniumchlorid  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ . B. Aus Triäthyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-ammoniumbromid durch alkoh. Kalilauge (LUCIUS, Ar. 245, 252). —  $2\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 208° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Trimethyl-[ $\beta$ -brom-vinyl]-ammoniumhydroxyd  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ONBr} = \text{CHBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ . B. Aus Trimethyl-[ $\alpha,\beta$ -dibrom-äthyl]-ammoniumbromid entsteht das Bromid durch Behandeln mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (BODE, A. 267, 283), das Nitrat durch Kochen mit wäbr. Silbernitratlösung (E. SCHMIDT, WAGNER, A. 337, 65). — Salze.  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BrN} \cdot \text{Br}$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 146–147° (B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in warmem Chloroform (B., A. 267, 283, 285). Liefert mit Brom in Chloroform ein unbeständiges Perbromid, das leicht in Trimethyl-[ $\alpha,\beta,\beta$ -tribrom-äthyl]-ammoniumbromid übergeht (B.). Wird durch 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge in Trimethyl-äthyl-amin-hydroxyd  $\text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$  übergeführt (B.). —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BrN} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 223° (B.), 210° (SCH., W.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (B.). —  $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BrN} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbe Säulen oder Blättchen. F: 201° (SCH., W.), 202° (B.). Löslich in Wasser (B.).

## 2. Amine ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ ).

1. **1-Amino-propen-(1),  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -propylen, Propenylamin**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2$  von HIRSCH (B. 23, 968) und GABRIEL, v. HIRSCH (B. 29, 2747) ist jetzt als Methyldimethylenimin  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{NH}$  anzusehen und daher unter Syst. No. 3036 eingeordnet.

2. **3-Amino-propen-(1),  $\gamma$ -Amino- $\alpha$ -propylen, Allylamin**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus Allylisocyanat durch Kochen mit konz. Kalilauge (CAHOUS, A. W. HOFMANN, A. 102, 301). Bei der Einw. von Ammoniak auf Allyljodid (C., A. W. H.). Aus Allylsenföhl in Alkohol durch Behandlung mit Zink und Salzsäure (OESER, A. 134, 8). Aus Allylsenföhl und dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure (A. W. HOFMANN, B. 1, 182; RINNE, A. 168, 262; vgl. GABRIEL, ESCHENBACH, B. 30, 1124). — Darst. Man kocht Allylsenföhl mit der 4-fachen Menge 20%iger Salzsäure, bis — nach etwa 5 Stdn. — alles Öl gelöst ist (GA., E., B. 30, 1125). Man erwärmt die Verbindung des Hexamethylen-tetramins mit Allyljodid  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + \text{C}_3\text{H}_5\text{I}$  (Bd. I, S. 588) mit 3 Mol.-Gew. verd. Salzsäure und 12 Mol.-Gew. Alkohol von 95 Vol.-Proz. (DELÉPINE Bl. [3] 17, 294).

Farblose Flüssigkeit von durchdringend ammoniakalischem Geruch und brennendem Geschmack, welche Tränen der Augen und Niesen hervorruft (OESER, A. 134, 10).  $\text{Kp}_{760}^{20}$ : 56–56,5° (R. SCHIFF, B. 19, 563).  $\text{Kp}$ : 53,2–53,4° (korr.) (PERKIN, Soc. 55, 697), 58° (O.E.; RINNE, A. 168, 262). D: 0,7799;  $\text{D}_{15}^{15}$ : 0,7688;  $\text{D}_{20}^{20}$ : 0,7436;  $\text{D}_{25}^{25}$ : 0,7583 (PE.).  $\text{D}_{15}^{15}$ : 0,7613 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214).  $\text{D}_{10}^{10}$ : 0,7754;  $\text{D}_{11}^{11}$ : 0,7775;  $\text{D}_{17}^{17}$ : 0,7693;  $\text{D}_{19}^{19}$ : 0,7684 (GLADSTONE, Soc. 45, 246).  $\text{D}_{20}^{20}$ : 0,7261 (R. SCH.). — Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar (O.E.). —  $n_D^{20}$ : 1,41645;  $n_D^{15}$ : 1,41943;  $n_D^{25}$ : 1,43307 (BR.).  $n_D^{10,5}$ : 1,4272;  $n_D^{15}$ : 1,4260;  $n_D^{17,5}$ : 1,4228;  $n_D^{19}$ : 1,4200 (GL.). — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, Ph. Ch. 66, 388. Viscosität: COLSON, C. r. 113, 742. — Bildungswärme von flüssigem Allylamin: LEMOULT, C. r. 143, 748; A. ch. [8] 10, 414. Mol. Verbrennungswärme von Allylamin-Dampf bei konstantem Druck: 531,3 Cal. (THOMSEN, Ph. Ch. 52, 343). Mol. Verbrennungswärme von flüssigem Allylamin bei konstantem Druck: 526,8 Cal. (LEM.). — Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 55, 749. — Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat durch Allylamin: OSTWALD, J. pr. [2] 35, 119. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $5,7 \times 10^{-5}$  (BREDIG, Ph. Ch. 13, 305; vgl. OSTWALD, J. pr. [2] 33, 362). Einfluß der Temp. auf den

Wert der elektrolytischen Dissoziationskonstante: HANTZSCH, SEBALD, *Ph. Ch.* 30, 297. — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 9, 100, 133.

Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 779. Allylamin wird in salzsaurer Lösung durch Ozon zu Formaldehyd und Aminoacetaldehyd oxydiert (HARRIES, REICHARD, *B.* 37, 613). Addiert in halogenwasserstoffsaurer Lösung 2 At.-Gew. Brom unter Bildung der Salze von  $\beta,\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ -amino-propan (HENRY, *B.* 8, 399; PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3077; vgl. LINNEMANN, *A.* 163, 370). Analog entsteht mit Chlorjod Chlorjodaminopropan (S. 152) (HENRY). Durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht bromwasserstoffsäures  $\beta$ -Brompropylamin (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2675). Über die analoge Reaktion mit Jodwasserstoffsäure vgl.: A. W. HOFMANN, *Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* 1884, 1229 Anm. 1; GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2675; FRÄNKEL, *B.* 30, 2506. Allylamin liefert bei der Einw. von salpetriger Säure ausschließlich Allylalkohol (HENRY, *C. r.* 145, 1248). Einw. von Thionylchlorid: MICHAELIS, JACOBI, *B.* 26, 2158. Nitrosylchlorid in Toluol erzeugt etwas Allylchlorid (SSOLONINA, *Zh.* 30, 443; *J.* 1898, 1385). — Allylamin reagiert mit Methyljodid leicht unter Bildung von Methylallylamin (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* 30, 619); bei Anwendung äquimolekularer Mengen entsteht nach BONO (*R. A. L.* [4] 2 II, 68; *B.* 20 Ref., 137) in bedeutender Menge Trimethylallyl ammoniumjodid. Acetylierungsgeschwindigkeit: POROZZI, *Zh.* 35, 339; *C.* 1903 II, 339. Allylamin gibt mit p-Toluolsulfochlorid in alkal. Lösung p-Toluolsulfonsäure-allylamid (WEDEKIND, *B.* 42, 3641). 3 Mol.-Gew. Allylamin reagieren mit 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung der Verbindung  $(C_3H_5 \cdot N : N)_2N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2251) (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* 22, 941).

$C_3H_5N + HCl$ . Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 105–110° (DELEPINE, *Bl.* [3] 17, 296). —  $2C_3H_5N + H_2SO_4$ . Erstarrt über  $H_2SO_4$  langsam krystallinisch. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ANDREASCH, *M.* 5, 35). —  $C_3H_5N + HCl + PtCl_2$ . Hellockerfarbene, kugelförmig gruppierte Nadeln (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 530). —  $2C_3H_5N + 2HCl + PtCl_2$ . Orangegelbe Tafeln. Löslich in Wasser (CAHOUBS, A. W. HOFMANN, *A.* 102, 303). Liefert beim Kochen mit Wasser die Verbindung  $C_3H_5N + HCl + PtCl_2$  (LI., P.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure. Syst. No. 523.

Verbindung  $C_3H_5ONCl_3$ . (Die Konstitution dieser Verbindung ist unsicher; vgl. HELLER, *A.* 332, 265). *B.* Aus Allylamin und Perchloraceton (CLOEZ, *A. ch.* [6] 9, 216). — Tafeln. F: 45°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Alkohol und Chloroform.

Methylallylamin  $C_4H_7N = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Allylamin und Methyljodid (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* 30, 619). — Flüssig. Kp: 64–66°. Mischbar mit Wasser. —  $2C_4H_7N + 2HCl + PtCl_2$ . Gelbe Krystalle. F: 164°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Dimethylallylamin  $C_5H_{11}N = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Allylbromid mit 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in 70%iger alkoh. Lösung (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* 30, 619). Durch mehrstündiges Erhitzen von Allyljodid mit 33%iger alkoh. Dimethylaminlösung auf 150° (KNORR, ROTH, *B.* 39, 1427). Neben Dimethylamin, Tetramethyl-trimethyldiamin und Diisopropenyläther (Bd. I, S. 435), durch Destillieren der Verbindung  $Cl(CH_3)_2N < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} N(CH_3)_2Cl$  mit der doppelten Menge wäBr. Kalilauge (1 : 1) (K., R., *B.* 39, 1427). — Öl. Kp<sub>743</sub>: 64° (korr.) (K., R.). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther (K., R.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_2$ . Rotbraune Krystalle. Unlöslich in Alkohol (P., v. B.).

Trimethylallyl ammoniumhydroxyd  $C_5H_{13}ON = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus Allyljodid und Trimethylamin in wäBr. (H. MALBOT, A. MALBOT, *Bl.* [3] 7, 138) oder alkoh. Lösung (WEISS, *A.* 266, 147; EMDE, *Ar.* 247, 376). Aus 1 Mol.-Gew. Allylamin und 1 Mol.-Gew. Methyljodid unter Kühlung (BONO, *R. A. L.* [4] 2 II, 68; *B.* 20 Ref., 137). Das Hydroxyd entsteht aus Trimethyl- $[\gamma$ -jod-propyl]-ammoniumjodid beim Kochen mit Silberoxyd bezw. mit alkoh. Kali (PARTHEIL, *A.* 266, 174) oder aus Trimethyl- $[\gamma$ -brom-propyl]-ammoniumbromid mit alkoh. Kalilauge im Wasserbade (LUCIUS, *Ar.* 245, 250). — Bei der Zers. von Trimethylallyl ammoniumhydroxyd durch Erhitzung entstehen Trimethylamin und Acrolein (COLLIE, SCHREYER, *Soc.* 57, 776), neben geringeren Mengen anderer Produkte. Bei der trocknen Destillation von Trimethylallyl ammoniumjodid mit KOH erhielt BONO (*R. A. L.* [4] 2 II, 69; *B.* 20 Ref., 137) Trimethylamin und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein (?). — Physiologische Wirkung: H. MEYER, *Ar.* 242, 706. — Chlorid. Sehr hygroskopisch (EMDE). —  $C_5H_{14}N \cdot Br$ . Säulenförmige Krystalle (PARTHEIL, *A.* 266, 155). —  $C_5H_{14}N \cdot I$ . Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther) (P.; E.). F: 104°

(P.). —  $C_6H_4N \cdot Cl + AuCl_3$ . Goldgelbe Blätter. F: 210° (W.), 211° (E.). —  $C_6H_4N \cdot Cl + PtCl_2$ . Citronengelbe Warzen (W.). —  $2 C_6H_4N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangerote Oktaeder oder Blättchen. Schmilzt unter Zers. bei 215° (W.; P.), 215–216° (L.), 228–229° (E.). Leicht löslich in Wasser (L.).

**Äthylallylamin**  $C_5H_{11}N = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus äquimolekularen Mengen von Allylamin und Äthyljodid, im geschlossenen Rohr, zum Schluß bei 100°, neben Diäthylallylamin (RINNE, A. 168, 262). — Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. Kp: 84° (R.). Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar (R.). — Gibt, bei 400–500° über Bleioxyd geleitet, viel Pyrrol,  $CO_2$ ,  $NH_3$  und etwas Pyridin (?) (KOENIGS, B. 12, 2344). Liefert bei 2–3-tägigem Erhitzen mit 3,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130–140° Äthyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 531, 533). — Salze.  $C_5H_{11}N + HCl$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (R.). —  $2 C_5H_{11}N + H_2SO_4$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (R.). —  $C_5H_{11}N + HCl + PtCl_2$ . Citronengelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 200°, schmilzt unter Zers. bei 220° (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 530). —  $2 C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Erweichen bei 154–156° (L., P., B. 16, 526). Leicht löslich in Wasser (R.). Liefert bei längerem Kochen mit Wasser das Salz  $C_5H_{11}N + HCl + PtCl_2$  (L., P.).

**Diäthylallylamin**  $C_7H_{15}N = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Neben Äthylallylamin durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 1 Mol.-Gew. Allylamin im geschlossenen Rohr, zum Schluß bei 100° (RINNE, A. 168, 265). — Flüssig. Kp: 100–103° (R.), 110–113° (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 526). Löst sich in 20 Vol. Wasser bei 18°; die Lösung trübt sich beim Erwärmen (R.). — Liefert bei 2–3-tägigem Erhitzen mit 3,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130–140° Diäthyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin (L., P.). — Salze.  $C_7H_{15}N + HCl$ . Sehr leicht lösliche Krystalle (R.). —  $C_7H_{15}N + HCl + PtCl_2$ . Chamoisfarbene, kugelförmig vereinigte Nadelchen, die bei 189° schmelzen (L., P.). —  $2 C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ . Hellorange gefärbte, spießige Krystalle. F: 128–130° (L., P.). Liefert beim Kochen mit Wasser das Salz  $C_7H_{15}N + HCl + PtCl_2$  (L., P.).

**Triäthylallylammmoniumhydroxyd**  $C_9H_{21}ON = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . B. Das Bromid bezw. Jodid entsteht aus Triäthylamin und Allylbromid (REBOUL, C. r. 92, 1423; J. 1881, 408) bezw. Allyljodid (WEDEKIND, PASCHKE, B. 43, 1306). Das Hydroxyd entsteht aus Triäthyl- $[\gamma$ -brom-propyl]-ammmoniumbromid mit alkoh. Kalilauge (LUCIUS, Ar. 245, 254). — Salze.  $C_9H_{21}N \cdot Cl$ . Zerfließliche Blättchen (R.). —  $C_9H_{21}N \cdot Br$ . Sehr zerfließliche Krystalle. Zerfällt bei der Destillation unter Zusatz von etwas Wasser in Diäthylamin, Triäthylamin, Äthylbromid, Allylbromid und Äthylen (R., C. r. 92, 1464; J. 1881, 408). — Jodid. In Chloroformlösung beständig (W., P., B. 43, 1308). —  $2 C_9H_{21}N \cdot Cl + PtCl_4$  (R., C. r. 92, 1423; J. 1881, 408). Orangerote Krystalle. F: 213° (Zers.) (L.).

**Propylallylamin**  $C_6H_{13}N = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Allylamin und 1 Mol.-Gew. Propyljodid, zuletzt bei 100° (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 526). Kp: 110–114°. D<sup>16</sup>: 0,7708. Löslich in 15–20 Tln. Wasser (L., P.). — Liefert bei 2–3-tägigem Erwärmen mit 3,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130–140° Propyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin (L., P.). — Salze.  $2 C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle. — Saures Oxalat  $C_6H_{13}N + C_2H_2O_4$ . Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — Neutrales Oxalat. Zerfließliche Blätter. Sehr leicht löslich in Alkohol. Verliert bei 100° die Hälfte des Amins.

**Dipropylallylamin**  $C_8H_{17}N = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . Darst. 15 g Dipropylamin und 9 g Allylbromid werden in Benzollösung erwärmt (MENSCHUTKIN, JK. 31, 43; C. 1899 I, 1067). — Kp: 145–150° (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 527), 150–152° (M.). D<sup>16</sup>: 0,7587 (M.). Löslich in 50 Tln. Wasser (L., P.). — Liefert bei 2–3-tägigem Erwärmen mit 3,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130–140° Dipropyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin (L., P.). Liefert mit Bromcyan Dipropylcyanamid (v. BRAUN, B. 33, 2734). — Salze. Hydrochlorid. Zerfließlich (M.). —  $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3 + 2 H_2O$ . Schmilzt unter Abscheidung von Gold bei 88–89° (M.). —  $C_8H_{17}N + HCl + PtCl_2$ . Citronengelbe Nadeln. F: 152–153°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (L., P.). —  $2 C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote, rhombische (BÄRWALD, B. 16, 527) Krystalle (aus Wasser). Kocht man das Chloroplatinat einige Zeit mit Wasser, so entsteht das Salz  $C_8H_{17}N + HCl + PtCl_2$  (L., P.). —  $2 C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Hell orangefarbene Krystalle (M.).

**Isobutylallylamin**  $C_7H_{15}N = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Allylamin und Isobutylbromid in äquimolekularen Mengen (PAAL, HEUFEL, B. 24, 3043). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp: 123°. In Wasser leicht löslich. — Salze.  $C_7H_{15}N + HCl$ . Blättchen. F: 216°. Äußerst löslich in Wasser. —  $C_7H_{15}N + HBr$ . Blätter (aus Alkohol + Äther). F: 222°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 140°. —  $2 C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ . Rote Krystalle. F: 182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Saures Oxalat  $C_7H_{15}N + C_2H_2O_4$ . Tafeln. F: 221°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.



**Isoamylallylamin**  $C_8 H_{17} N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_4 H_{11}$ . *B.* Aus Allylamin und Isoamylbromid in äquimol. Mengen, zuletzt bei  $100^\circ$  (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 525, 531). — Kp:  $148-153^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,7777. Fast unlöslich in Wasser. — Bei längerem Erwärmen mit 3,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf  $130-140^\circ$  entsteht [ $\beta$ -Oxy-propyl]-isoamylamin.

**Diallylamin**  $C_6 H_{11} N = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_2 \cdot NH$ . *B.* Aus Allylamin und Allylbromid (LADENBURG, *B.* 14, 1879). Aus Allylamin und Allylchlorid auf dem Wasserbade (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 16, 1641). — Kp:  $111^\circ$  (LA.),  $111-112^\circ$  (LIE., H.). — Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: LIE., H.

**Methyldiallylamin**  $C_7 H_{13} N = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Allylbromid mit 2 Mol.-Gew. Methylamin in wäbr. Lösung auf  $100^\circ$  (PABTHEIL, von BROICH, *B.* 30, 618). — Farblose Flüssigkeit. Kp:  $112^\circ$ .

**Triallylamin**  $C_9 H_{15} N = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_3 \cdot N$ . *B.* Bei der Destillation von Tetraallylammoniumhydroxyd (CAHOUS, A. W. HOFMANN, *A.* 102, 304). Aus Allylchlorid und alkoh. Cyankalium in der Kälte, neben anderen Produkten (PINNER, *B.* 12, 2054). Aus 1 Mol.-Gew. Allylchlorid und 1 Mol.-Gew. wäbr. Ammoniak bei längerem Stehen in der Kälte (H. MALBOT, *Bl.* [2] 50, 89). Aus 1 Mol.-Gew. Allylamin und 1 Mol.-Gew. Allylchlorid durch 8–10-stdg. Erhitzen im Wasserbade (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 16, 1641). — *Darst.* Man destilliert Tetraallylammoniumbromid mit überschüssigem, frisch geschmolzenem Ätzkali (GROSHEINTZ, *Bl.* [2] 31, 391). — Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch. Kp:  $150^\circ$  (L., HA.),  $150-151^\circ$  (PINNER),  $155-156^\circ$  (KOIT.). (ZANDER, *A.* 214, 152).  $D_4^{20}$ : 0,8094. Ausdehnung: Z. — Wird aus der wäbr. Lösung durch Kaliumhydroxyd abgeschieden (G.). — Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: L., HA. — Salze. Hydrochlorid. Zerfließliche, sehr leicht lösliche Krystalle (P.). —  $2C_9 H_{15} N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Prismen. Ziemlich löslich (P.).

**Tetraallylammoniumhydroxyd**  $C_{12} H_{21} ON = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_4 \cdot N \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von wäbr. Ammoniak auf Allyljodid bei gewöhnlicher Temp. (CAHOUS, A. W. HOFMANN, *A.* 102, 305) oder bei  $100^\circ$  (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 487). Das Chlorid entsteht neben Triallylamin aus 1 Mol.-Gew. Allylchlorid und 1 Mol.-Gew. wäbr. Ammoniak bei  $100-140^\circ$  (M., *Bl.* [2] 50, 89). — *Darst.* Man leitet Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Allylbromid und reinigt die ausgeschiedene Krystallmasse durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol unter Zusatz von etwas Äther (GROSHEINTZ, *Bl.* [2] 31, 390); aus den Salzen scheidet man durch Behandlung mit Silberoxyd die freie Base ab (C., A. W. H.). — Stark kausische Flüssigkeit, die bei der Destillation unter Bildung von Triallylamin zerfällt (C., A. W. H.). — Salze. Bromid. Kleine Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Äther (G.). — Jodid  $C_{12} H_{21} N \cdot I$ . Krystalle. Unlöslich in konz. Kalilauge (C., A. W. H.). Löslich in Wasser unter bedeutender Temperaturniedrigung (ORLOW, *C.* 1897 I, 1156). — Tetraallylammoniumalaun  $(C_{12} H_{21} N)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, wasserfrei leicht löslich in Wasser (O.). — Chloroplatinat.  $2C_{12} H_{21} N \cdot Cl + PtCl_4$ . Wenig löslich (M., *A. ch.* [6] 13, 488).

**Allylisocyanid, Allylcarbylamin**  $C_4 H_5 N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot N : C <$ . *B.* Aus Allyljodid und Silbercyanid (LICHE, *A.* 112, 316; vgl. GUILLEMAND, *A. ch.* [8] 14, 416). — Kp:  $98^\circ$  (G.).  $D_4^{17}$ : 0,797 (G.). Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Allylisocyanid bei konstantem Vol.: 608,8 Cal. (G.; vgl. LEMOULT, *C. r.* 143, 1603).

**Ameisensäure-allylamid, N-Allyl-formamid, Formylallylamin**  $C_4 H_7 ON = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$ . *Darst.* Man erhitzt 150 g Allylsenföhl mit 66 g Ameisensäure 1–2 Tage am Rückflußkühler unter Druck auf  $120^\circ$  (CLAYTON, *B.* 28, 1666). — Öl.  $K_{P_{15}}$ :  $109^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,0078.

**Essigsäure-allylamid, N-Allyl-acetamid, Acetylallylamin**  $C_6 H_9 ON = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man erhitzt 150 g Allylsenföhl mit 90 g Essigsäure am Rückflußkühler unter Druck 1,5 Tage auf  $120^\circ$  (CLAYTON, *B.* 28, 1666). Man versetzt Allylamin mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Kühlung und erhitzt dann noch 1 Std. auf  $100^\circ$  (CHIARI, *M.* 19, 572). — Schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Wird bei  $-20^\circ$  zähflüssig (CH.). Kp:  $215^\circ$  (CL.);  $K_{P_{17}}$ :  $118-119^\circ$  (CH.);  $K_{P_{13}}$ :  $109-112^\circ$  (CL.).  $D_4^{20}$ : 0,9724;  $D_4^{15}$ : 0,9608 (CL.). Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (CH.). — Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf  $180^\circ$  entsteht 2,5-Dimethyl-1-phenyl-dihydroglyoxalin

$CH_3 - \text{---} N$   
 $CH_2 : CH \cdot N(C_6 H_5) \cdot C \cdot CH_3$  (Syst. No. 3461) (CL.). — Hydrochlorid  $C_6 H_9 ON + HCl$ . Hygroscopische Krystalle (CL.).

**Trichloressigsäure-allylamid, N-Allyl-trichloracetamid**  $C_6 H_9 ONCl_3 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ . Eine Verbindung  $C_6 H_9 ONCl_3$ , die von CH. CLOEZ (*A. ch.* [6] 9, 216)

als Trichloressigsäure-allylamid beschrieben worden ist, aber wahrscheinlich eine andere Konstitution gehabt hat, s. bei Allylamin, S. 206.

**Thioessigsäure-allylamid, N-Allyl-thioacetamid**  $C_4H_7NS = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$ . B. Aus Methylmagnesiumjodid und Allylsenföhl in Äther; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure (SACHS, LOEVY, B. 37, 877). — Gelbes, leicht zersetzliches Öl von schwach knoblauchartigem Geruch.  $Kp_{17}$ : 135–136°.

**N-Allyl-diacetamid, Diacetylallylamin**  $C_7H_{11}O_2N = CH_2:CH:CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Bei 6–8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Allylsenföhl mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid auf 180–200° (KAY, B. 26, 2851). — Öl.  $Kp_{14}$ : 88–90°.

**Thiopropionsäure-allylamid, N-Allyl-thiopropionamid**  $C_6H_{11}NS = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylmagnesiumbromid und Allylsenföhl (SACHS, LOEVY, B. 37, 877). — Gelbes, leicht zersetzliches Öl von schwach knoblauchartigem Geruch.  $Kp_{12}$ : 136°.

**Oxalsäure-bis-allylamid, N,N'-Diallyl-oxamid**  $C_8H_{12}O_2N_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2:CH:CH_2$ . B. Aus Allylamin und Oxalester (WALLACH, STRICKER, B. 13, 513). — Blättchen. F: 154°. Siedet unter teilweiser Zers. bei 274°. Löslich in heißem Wasser. — Addiert in Chloroform 4 At.-Gew. Brom.

**Methan-bis-carbonsäureäthylester-mono-thiocarbonsäureallylamid**  $C_{11}H_{17}O_4NS = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriummalonester und Allylsenföhl in alkoh. Lösung; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (RUHEMANN, Soc. 93, 626). — Gelbes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck.

**Methan-bis-carbonsäureamid-mono-thiocarbonsäureallylamid**  $C_7H_{11}O_2N_2S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus der Verbindung  $CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (s. o.) durch konz. Ammoniak (RUHEMANN, Soc. 93, 626). — Farblose Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmilzt nicht ganz scharf bei 184°.

**Kohlensäure-äthylester-allylamid, N-Allyl-carbamidsäure-äthylester, N-Allyl-urethan**  $C_6H_{11}O_2N = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Eine Lösung von 50 g Allylamin in 500 ccm wasserfreiem Alkohol wird allmählich mit 47 g Chlorameisensäureester versetzt (MANUELLI, COMANDUCCI, G. 29 II, 146). — Flüssig.  $Kp_{57,7}$ : 194,5°. D<sup>0</sup>: 1,004. — Beim Erhitzen mit Aminen  $R \cdot NH_2$  entstehen Dialkylharnstoffe  $CO(NH \cdot R)_2$ .

**N-Allyl-harnstoff**  $C_4H_8ON_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Auflösen von Allylisocyanat in Ammoniak (CAHOUS, A. W. HOFMANN, A. 102, 298). Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit Silberlösung unter Zusatz von Barytwasser, so daß die Lösung immer etwas sauer bleibt (ANDREASCH, M. 5, 37; vgl. RUNDQVIST, Ar. 236, 452). Beim Erwärmen von Allylthioparabansäure

$$\begin{array}{c} CS \cdot NH \cdot CO \\ N(C_3H_5) \cdot CO \end{array}$$
 (Syst. No. 3614) mit überschüssigem Silbernitrat unter Neutralisation der entstehenden Säure mit Natriumcarbonat (R., Ar. 236, 452). Durch Reduktion des bromwasserstoffsäuren Brompropylenpseudoharnstoffs

$CH_2Br \cdot CH \text{---} O \text{---} C:NH + HBr$  (Syst. No. 4271) mit Natriumamalgam bzw. des jodwasserstoffsäuren Jodpropylenpseudoharnstoffs mit Zinkstaub und starker Essigsäure (RUNDQVIST, Ar. 236, 466). — Darst. Durch Eindampfen der gemischten Lösungen von schwefelsaurem Allylamin und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumcyanat (A.; vgl. R., Ar. 236, 454). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85° (A.; R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und Äther (A.; R.), unlöslich in Petroläther, Toluol (R.) und  $CS_2$  (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 119 Anm.). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 100° entsteht Propylenpseudoharnstoff (Syst. No. 4271) (GABRIEL, B. 22, 2990). Nimmt direkt 2 At.-Gew. Brom auf unter Übergang in  $[\beta, \gamma\text{-Dibrom-propyl}]\text{-harnstoff}$  (A.; R.). Bei der Einw. von Jod auf eine alkoh. Lösung von Allyl-harnstoff entsteht schon in der Kälte jodwasserstoffsaurer Jodpropylenpseudoharnstoff (Syst. No. 4271) (R.). Gibt mit Schwermetallsalzen keine Niederschläge (R.). Reagiert nicht mit Dicyan (R.). — Nitrat  $C_4H_8ON_3 + HNO_3$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (A.).

**N-Äthyl-N'-allyl-harnstoff**  $C_6H_{12}ON_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthylamin und Allylisocyanat (CAHOUS, A. W. HOFMANN, A. 102, 300). — Prismen.

**N,N'-Diallyl-harnstoff, Sinapolin**  $C_7H_{12}ON_2 = (CH_2:CH:CH_2 \cdot NH)_2CO$ . B. Bei anhaltendem Kochen von Allylsenföhl mit Bleihydroxyd (SIMON, Ann. d. Physik 50, 377; Berzelius' Jahresber. 1842, 364; vgl. RUNDQVIST, Ar. 236, 471) oder mit Barytwasser (WILL, A. 52, 27). Beim Erwärmen von Allylisocyanat mit Wasser (CAHOUS, A. W. HOFMANN, A. 102, 300). Durch Einw. von gelbem Quecksilberoxyd auf die kalte alkoh. Lösung von Diallylthioharnstoff (RUNDQVIST, Ar. 236, 473). — Blättchen. F: 100° (W.; R.). Läßt

sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in siedendem Wasser (S.). — Einw. von Brom und von Jod: R. — Hydrochlorid  $C_2H_5ON_2 + HCl$ . B. Durch Überleiten von Chlorwasserstoff über Sinapolin (W.). Dickflüssige Masse. Scheidet beim Vermischen mit Wasser einen Teil des Sinapolins ab.

**N-Allyl-N'-cyan-harnstoff**  $C_2H_5ON_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ . —  $NaC_2H_4ON_2$ . B. Aus Natrium-cyanamid und Allylisocyanat in absol. Alkohol (Höcher, B. 25, 821). Amorph. Schmilzt unter Zers. bei  $246^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol. —  $Cu(C_2H_5ON_2)(OH)$ . Grüner Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Mineralsäuren und Essigsäure.

**Allylcyanamid, Sinamin**  $C_4H_6N_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CN$  bzw.  $CH_2:CH:CH_2 \cdot N: C: NH$ . Die in diesem Artikel angegebenen Eigenschaften dürften sich auf das Polymerisationsprodukt des Allylcyanamids, Triallylisomelamin  $HN: C \cdot N(C_2H_5) \cdot C: NH$   $C_2H_5 \cdot N - C(:NH) - N \cdot C_2H_5$  (vgl. Syst. No. 3889), beziehen (BEILSTEIN-Redaktion).

B. Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit frisch gefälltem Bleihydroxyd im Wasserbade; das Produkt der Reaktion ist ein dicker Sirup, aus welchem sich bei mehrmonatigem Stehen Krystalle ausscheiden (WILL, A. 52, 15; vgl. ROBIQUET, BUSSY, J. pr. [1] 19, 234). Man schüttelt eine wäbr. Lösung von Allylthioharnstoff mit Quecksilberoxyd, bis die Flüssigkeit eine ammoniakalische Silberlösung nicht mehr schwärzt (ANDREASCH, M. 2, 780). — Krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in vierseitigen Säulen (W.). Schmilzt bei  $100^\circ$  unter Verlust des Krystallwassers (W.). Reagiert stark alkalisch (W.). Fällt Metalloxyde, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus (W.). Verbindet sich mit Oxalsäure zu einem schwer krystallisierenden Salz; mit anderen Säuren konnten keine festen Salze erhalten werden (W.). — Platindoppelsalz. Gelblichweißer flockiger Niederschlag (W.).

**Allylguanid**  $C_4H_6N_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$ . B. Das Sulfat entsteht durch Erhitzen von Allylammoniumsulfat mit Cyanamid in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf  $110-120^\circ$  (MAJIMA, B. 41, 181). — Durch  $4\frac{1}{2}$ -stgd. Erhitzen des Carbonats mit der äquivalenten Menge Acetessigester in absol. Alkohol auf  $130-150^\circ$  entstehen 6-Oxo-2-imino-

4-methyl-1-allyl-pyrimidin-tetrahydrid  $CH: C(CH_3) \cdot NH$  (Syst. No. 3588) und 6-Oxo-2-allylimino-4-methyl-pyrimidin-tetrahydrid  $CO \cdot N(C_2H_5) - C: NH$  (Syst. No. 3588). — Salze.

$2C_4H_6N_2 + H_2SO_4$ . Krystalle (aus  $85\%$ igem Alkohol). F:  $220-222^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $2C_4H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . F:  $188^\circ$  (Zers.).

**ω-Allyl-biguanid**  $C_5H_{11}N_5 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . B. Das Sulfat der Kupferverbindung entsteht aus Dicyandiamid, Allylamin und Kupfersulfat in wäbr. Lösung im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$ ; man behandelt seine wäbr. Suspension auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff und zerlegt das so entstehende Sulfat des Allylbiguanids mit titriertem Barytwasser, oder man kocht die Lösung des Sulfats der Kupferverbindung in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, versetzt mit überschüssigem Ätznatron und zerlegt das beim Eindunsten ausfallende Kupfer-Allylbiguanid in heißer wäbr. Suspension mit Schwefelwasserstoff (SMOLKA, M. 6, 380, 389). — Undeutlich krystallinische, sehr zerfließliche Masse (aus Alkohol). Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch und zieht begierig  $CO_2$  an. Treibt Ammoniak aus Ammoniumsalzen aus. Gibt mit Metallsalzen Niederschläge.

Salze.  $C_5H_{11}N_5 + HCl$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_5H_{11}N_5 + 2HCl$ . Zerfließliche Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $2C_5H_{11}N_5 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_5H_{11}N_5 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Sirup, der allmählich in hygroscopische Blätter übergeht. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

$Cu(C_5H_{10}N_5)_2$ . Dunkelrote Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,346 Tle. und bei  $100^\circ$  0,604 Tle. Zieht  $CO_2$  aus der Luft an. Metallchloride werden von Kupfer-Allylbiguanid als Hydroxyde gefällt. —  $Cu(C_5H_{10}N_5)_2 + 2HCl + 2H_2O$ . Rosenrote himbeerartige Aggregate. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Cu(C_5H_{10}N_5)_2 + H_2SO_4$ . Krystallisiert bei  $100^\circ$  in karminroten Körnern; scheidet sich aus kalten Lösungen mit  $1H_2O$  in hellroten mikroskopischen Nadeln ab. 100 Tle. Wasser lösen bei  $17^\circ$  0,0245 Tle. wasserfreien Salzes und bei  $100^\circ$  0,0445 Tle. Leichter löslich in Alkalien und in verd. Mineralsäuren. —  $Cu(C_5H_{10}N_5)_2 + 2HNO_3$ . Dunkelrote Krusten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**N-Allyl-thiocarbaminsäure-O-äthylester, N-Allyl-thiourethan**  $C_5H_{11}ONS = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Allylsenöl und Alkohol bei  $100^\circ$  (A. W. HOFMANN, B. 2, 119) oder bei längerem Stehen, besonders in Gegenwart von Alkali (KUNTZE, Ar. 246,

62, 66). Entsteht daher auch neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Kali auf Allylsenfö (WILL, A. 52, 30). — Lauchartig riechendes Öl. Kp: 210–215° (A. W. H.);  $D_4^{20}$ : 1,036 (W.). — Gibt mit  $HgCl_2$  einen Niederschlag (W.). — Silbersalz  $AgC_3H_5ONS$ . Weißer flockiger Niederschlag, der allmählich schwarz wird. Schwer löslich in heißem Benzol, löslich in heißem Chloroform. Wird beim Reiben elektrisch (K.).

**N-Allyl-thioharnstoff**, Thiosinamin  $C_4H_9N_2S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Bei längerem Stehen von Allylsenfö mit wäBr. Ammoniak (DUMAS, PELOUZE, A. ch. [2] 53, 186; A. 10, 326). Bei der Reduktion von Brom- (oder Jod)-propylenpseudothioharnstoff  $CH_2Br \cdot CH-S > C:NH$  (Syst. No. 4271) in saurer Lösung mit Zinkstaub (GADAMER, Ar.

234, 35). — *Darst.* Man versetzt ein Gemisch gleicher Teile von Allylsenfö und absol. Alkohol mit der gleichen Menge 30%igem Ammoniak; die auf etwa 40° erwärmte Mischung erhitzt sich beim Umschütteln fast zum Sieden und liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade fast reinen Allylthioharnstoff, der aus Alkohol umkrystallisiert wird (FALKE, Beiträge zur Kenntnis des Thiosinamins, Diss. [Marburg 1893], S. 9).

Monoklin prismatisch (SCHABUS, J. 1854, 599; BERTHELOT, DE LUCA, J. 1855, 656; v. ZEPHAROVICH, J. 1869, 638; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 558); krystallisiert nach KEFERSTEIN (J. 1856, 586 Anm. 2; vgl. auch MÜLLER, A. 52, 9) rhombisch. F: 74° (FALKE), 78,4° (TORNÖE, R. 21, 1288).  $D_4^{20}$ : 1,219 (ROBERTSON, Soc. 81, 1242);  $D^{20}$ : 1,1100 (ELJEMAN, C. 1907 II, 1210; SJOLLEMA, ELJEMAN, R. 20, 241). Leichter löslich in heißem als in kaltem Wasser (DU., PE.; WILL, A. 52, 9); kalte wäBr. Lösungen mit reichlichem Gehalt von Allylthioharnstoff werden erhalten, wenn man ihn in Gegenwart von salicylsaurem Natrium löst (MERCK, D. R. P. 163804; C. 1905 II, 1567). Löslich in Alkohol (DU., PE.; WI.); schwer löslich in Äther (TOR.). unlöslich in Benzol (REYNOLDS, Soc. 53, 853).  $n_D^{20}$ : 1,59362;  $n_D^{25}$ : 1,61837;  $n_D^{30}$ : 1,63454 (ELJ., C. 1907 II, 1210; SJ., ELJ., R. 20, 241). Schmelzwärme: ROB., Soc. 81, 1242. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 790,4 Cal., bei konstantem Druck: 781,8 Cal. (BERTHELOT, C. r. 130, 446).

Allylthioharnstoff geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in Propylenpseudothioharnstoff  $CH_3 \cdot CH-S > C:NH$  (Syst. No. 4271) über (GABRIEL, B. 22, 2985).

Dieselbe Umlagerung findet auch bei der Einw. von trockenem Chlorwasserstoff auf Allylthioharnstoff bei 100° statt (GADAMER, Ar. 234, 20; vgl. WILL, A. 52, 11; FALKE, Beiträge zur Kenntnis des Thiosinamins, Diss. [Marburg 1893], S. 10) oder bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure in der Kälte (GAD.). Allylthioharnstoff wird durch Salpetersäure völlig zerstört (DUMAS, PELOUZE, A. ch. [2] 53, 187; A. 10, 326; FALKE, S. 61). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung entstehen Schwefelsäure und Produkte, die beim Kochen mit Barytwasser Allylamin, Ameisensäure und Ammoniak liefern; in saurer Lösung entsteht Bis-[allyl-amino-imino-methyl]-disulfid  $[C_3H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S]_2$  (HECTOR, J. pr. [2] 44, 500). Allylthioharnstoff verbindet sich in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Brom zu dem Hydrobromid des Brompropylenpseudothioharnstoffs  $CH_2Br \cdot CH-S > C:NH$  (Syst.

No. 4271); analog verläuft die Reaktion mit Jod (GAD.; vgl. FALKE; DIXON, Soc. 69, 19). Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit Silbernitratlösung unter gleichzeitiger Abstumpfung der Acidität mit Barytwasser wird Allylharnstoff gebildet (ANDREASCH, M. 5, 37; vgl. RUNDQVIST, Ar. 236, 452). Allylthioharnstoff zerfällt beim Behandeln mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd in  $H_2S$  und Allylcyanamid  $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CN$  (vgl. darüber S. 210) (ANDREASCH, M. 2, 780; vgl. WILL). Wird in wäBr. Lösung durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure oder durch nitrose Gase in eine ölige Verbindung  $C_6H_9N_2S_2$  (1,2-Diallyl-3,5-dithio-1,2,4-triazol-tetrahydrid?, s. Syst. No. 3888) übergeführt (HECTOR). Allylthioharnstoff addiert in alkoh. Lösung Äthyljodid unter Bildung des Hydrojodids des S-Äthyl-N-allyl-isothioharnstoffs  $C_3H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_3H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot C_2H_5$  (WELTZEN, A. 94, 103; MALY, J. 1868, 665; DOURIS, C. 1909 I, 681). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Chloraceton

2-Allylamino-4-methyl-thiazol  $CH-S > C:NH \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 4272) (YOUNG, CROOKES,

Soc. 69, 66). Gibt mit Acetylchlorid das Hydrochlorid des Thioessigsäure-S-[allyl-amino-imino-methyl]-esters  $C_3H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$  (DIXON, TAYLOR, Soc. 93, 22). Beim Erhitzen von Allylthioharnstoff mit Chlorameisensäuremethylester in Benzol entsteht das Hydrochlorid des S-Methyl-N-allyl-isothioharnstoffs  $C_3H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$  bzw.  $C_3H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_3$  (DIXON, Soc. 93, 556). Beim Sättigen der wäBr. Lösung von Allylthioharnstoff mit Dicyan entsteht Allylthioparabansäure-diimid  $SC < \begin{matrix} NH & - & C:NH \\ & N(C_3H_5) & :C:NH \end{matrix}$  (Syst.

No. 3614) (Rv.). Allylthioharnstoff gibt mit Anthranilsäure bei 150–180° 4-Oxo-2-thio-3-allyl-ohinazolin-tetrahydrid  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot N \cdot C_2H_5 \\ \text{NH} \cdot CS \end{matrix}$  (Syst. No. 3591) (PAWLEWSKI, B. 39, 1733).

Physiologische Wirkung: DÖLKEN, Ar. 235, 437.

Versuche über die Verwendbarkeit in der Photographie als Lösungsmittel für Silberhaloide: A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, SEYEWETZ, C. 1909 I, 408.

Additionelle Verbindungen des Allylthioharnstoffs.  $3 C_4H_9N_2S + 2 CuCl$ . Weiß (GADAMER, Ar. 233, 657). —  $C_4H_9N_2S + CuCl$ . Schwach blau gefärbt (GAD., Ar. 233, 656). —  $C_4H_9N_2S + AgCl$ . Weiße federartige Krystalle (FALKE, Beiträge zur Kenntnis des Thiosinamins, Diss. [Marburg 1893], S. 14). F: ca. 90° (GAD., Ar. 234, 34). —  $C_4H_9N_2S + AgNO_3$ . Weißer krystallinischer Niederschlag. Scheidet beim Kochen mit Wasser  $Ag_2S$  ab (LOEWIG, WEIDMANN, J. pr. [1] 19, 219; Berzelius' Jahresber. 21, 360; vgl. FALKE; GAD., Ar. 233, 648). —  $C_4H_9N_2S + 2 AgNO_3$ . Glänzende Nadeln (GAD., Ar. 233, 649). —  $3 C_4H_9N_2S + HgCl_2$ . Krystalle (GAD., Ar. 233, 651). —  $2 C_4H_9N_2S + Hg(CN)_2$ . Krystalle (GAD., Ar. 233, 653). —  $C_4H_9N_2S + 2 HgCl_2$ . Käsiges Niederschlag (WILL, A. 52, 13; GAD., Ar. 233, 651). —  $8 C_4H_9N_2S + SiBr_4$  (?). Zähflüssig (REYNOLDS, Soc. 53, 854). — Verbindungen mit Pikrinsäure s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N-Methyl-N'-allyl-thioharnstoff  $C_6H_{10}N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Methylamin und Allylsenfö (HECHT, B. 23, 286; AVENARIUS, B. 24, 261) oder aus Methylsenfö und Allylamin (H.). — Krystallmasse. F: 52° (H.), 46° (A.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (A.). — Rauchende Salzsäure erzeugt bei 100°

2-Methylimino-5-methyl-thiazol-tetrahydrid  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH - S \\ CH_2 - NH \end{matrix} > C \cdot N \cdot CH_3$  (Syst. No. 4271) (A.).

N,N-Dimethyl-N'-allyl-thioharnstoff  $C_8H_{12}N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 10 g Allylsenfö, gelöst in dem gleichen Vol. absol. Alkohols, mit 14 g 33%iger alkoh. Dimethylamin-Lösung (GADAMER, Ar. 233, 672). — Flüssig. Lagert sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160–200° oder mit konz. Schwefelsäure auf 100° in 2-Dimethylamino-5-methyl-thiazol-dihydrid  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH - S \\ CH_2 - N \end{matrix} > C \cdot N(CH_3)_2$  (Syst. No. 4337) um. Bei der Einw. von

Brom auf die alkoh. Lösung entsteht das bromwasserstoffsäure Salz des 2-Dimethylamino-5-brommethyl-thiazol-dihydrids  $\begin{matrix} CH_3Br \cdot CH - S \\ CH_2 - N \end{matrix} > C \cdot N(CH_3)_2$  (Syst. No. 4337). —  $C_8H_{12}N_2S$

+ CuCl. Krystalle. —  $C_8H_{12}N_2S + AgNO_3$ . Nadeln.

N-Äthyl-N'-allyl-thioharnstoff  $C_8H_{12}N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Allylsenfö und Äthylamin (HECHT, B. 23, 287; AVENARIUS, B. 24, 261; vgl. HINTERBERGER, A. 83, 346) oder aus Äthylsenfö und Allylamin (H.). — Tafeln (aus Wasser). F: 47° (H.), 41° (A.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (A.). — Lagert sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in 2-Äthylimino-5-methyl-thiazol-tetrahydrid (Syst. No. 4271) um (A.; vgl. H.). Zerfällt beim Erwärmen mit Bleihydroxyd in  $H_2S$  und Äthylallylcarbodiimid (?) (S. 214) (H.).

N,N-Diäthyl-N'-allyl-thioharnstoff  $C_9H_{14}N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Diäthylamin und Allylsenfö (GERHARDT, B. 17, 3038). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 55°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol.

N-Propyl-N'-allyl-thioharnstoff  $C_9H_{14}N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Allylsenfö und Propylamin (HECHT, B. 23, 286; AVENARIUS, B. 24, 261) oder aus Propylsenfö und Allylamin (H.). — Tafeln (aus Wasser). F: 60° (H.), 61° (A.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser (H.).

N-(d-sek.-Butyl)-N'-allyl-thioharnstoff  $C_{10}H_{16}N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus d-sek.-Butylsenfö und Allylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, Ar. 242, 61). — Gelblichweiße Krystalle. Schmilzt unscharf bei 31,5–32°.  $[\alpha]_D^{25} +21,01^\circ$  (in  $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. Lösung);  $[\alpha]_D^{25} +20,32^\circ$  (in  $\frac{1}{2}$ -n. Chloroformlösung).

N-Isobutyl-N'-allyl-thioharnstoff  $C_{10}H_{16}N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Allylsenfö und Isobutylamin in Alkohol oder Benzol (HECHT, B. 25, 814). — Krystallkörner. Krystallisiert schwer. F: 28,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem Wasser.

N-Isoamyl-N'-allyl-thioharnstoff  $C_{11}H_{18}N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_4H_9$ . B. Aus Isoamylamin und Allylsenfö in Äther (AVENARIUS, B. 24, 262). — Öl.

N,N'-Diallyl-thioharnstoff  $C_7H_{12}N_2S = (CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$ . B. Aus Allylsenfö und Allylamin (HECHT, B. 23, 287). Beim Kochen von Allylsenfö mit Barytwasser (RUNDQVIST, Ar. 236, 472). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 49,5° (H.; R.). Sehr leicht löslich

in Äther, Chloroform, Alkohol und Aceton, unlöslich in Petroläther (R.). —  $C_7H_{13}N_2S + 2HgCl_2$ . Undeutlich krystallinische Masse (R.).

**N-Allyl-N'-acetyl-thioharnstoff**  $C_6H_{10}ON_2S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus N-Allyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 214) bei  $100-105^\circ$  (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 93, 23). — Nadeln (aus heißem verd. Alkohol). F:  $73-74^\circ$ . Löslich in heißem Wasser und kaltem starkem Alkali. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Acetylthiocarbimid.

**N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoff**  $C_5H_7N_3S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CN$ . B. Die Natriumverbindung entsteht durch Zusatz von Allylsenföls zu einer alkoh. Suspension von Natriumcyanamid (WUNDERLICH, Über Carbamincyanamide, Diss. [Würzburg 1886], S. 20; B. 19, 449; vgl. HECHT, B. 23, 1663). — Der freie N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoff zerfällt in Gegenwart freier Säure oder beim Erwärmen mit Wasser in Cyanamid und Allylsenföls (W.). Die Ammoniumverbindung (erhalten aus der Natriumverbindung und  $NH_4Cl$ ) liefert beim Erwärmen mit Ammoniumsulfidlösung Allyldithiobiuret  $C_5H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$  (H.). —  $NaC_5H_6N_2S$ . Krystallkörner. Sehr leicht löslich in Alkohol (W.).

**ω-Allyl-dithiobiuret**  $C_5H_7N_2S_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Man setzt die Natriumverbindung des N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoffs in alkoh., mit wäßr. Ammoniak verd. Lösung mit der berechneten Menge Ammoniumchlorid um und leitet in der Siedehitze Schwefelwasserstoff unter zeitweiliger Erneuerung des Ammoniaks ein (HECHT, B. 25, 755).

**S-Methyl-N-allyl-isothioharnstoff**  $C_5H_{10}N_2S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht durch Erhitzen von Allylthioharnstoff mit Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Benzol (DIXON, *Soc.* 83, 556). —  $C_5H_{10}N_2S + HCl$ . Prismen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Petroläther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**S-Methyl-N-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $C_6H_9N_3S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CN) \cdot S \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 719). — B. Aus der Natriumverbindung des N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Methyljodid in wenig Alkohol (WUNDERLICH, Über Carbamincyanamide, Diss. [Würzburg 1886], S. 22; B. 19, 451). — Radial gruppierte Nadeln (aus Alkohol). F:  $110^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

**S-Äthyl-N-allyl-isothioharnstoff**  $C_6H_{12}N_2S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrojodid entsteht aus Allylthioharnstoff und Äthyljodid in Alkohol (MALY, J. 1868, 665; WELTZEN, A. 94, 103; DOURIS, C. 1909 I, 681). —  $C_6H_{12}N_2S + HCl$ . Hygroskopische Krystalle (D.). — Hydrojodid („Thiodin“). Krystalle. F:  $69^\circ$  (D.),  $72^\circ$  (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). Liefert mit Salpetersäure Äthansulfonsäure (D.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Chloroplatinat. Krystalle (D.).

**S-Äthyl-N-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $C_7H_{11}N_3S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CN) \cdot S \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 719. — B. Aus der Natriumverbindung des N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Äthyljodid in Alkohol (HECHT, B. 23, 1663). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $63,2^\circ$ .

**S-Propyl-N-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $C_8H_{13}N_3S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CN) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. WH., J., *Am. Soc.* 25, 719. — B. Analog der vorhergehenden Verbindung (HECHT, B. 23, 1663). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $57,3^\circ$ .

**S-Isoamyl-N-allyl-isothioharnstoff**  $C_9H_{17}N_2S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_4H_9$ . B. Das Hydrojodid entsteht aus Allylthioharnstoff und Isoamyljodid in Alkohol (MALY, J. 1868, 665). —  $C_9H_{17}N_2S + HI$ . Zerfließliche Krystalle.

**N,S-Diallyl-N'-cyan-isothioharnstoff**  $C_6H_{11}N_3S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CN) \cdot S \cdot CH_2:CH:CH_2$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* 25, 719. — B. Aus der Natriumverbindung des N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Allyljodid (HECHT, B. 23, 1663). — Nadeln. F:  $52,4^\circ$ .

**N-Allyl-S-acetyl-isothioharnstoff**  $C_6H_{10}ON_2S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus Allylthioharnstoff und Acetylchlorid in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 93, 22). —  $C_6H_{10}ON_2S + HCl$ . Krystallinisches Pulver. Schmilzt bei  $103-104^\circ$  unter Zers. Leicht löslich in Wasser unter Zers. Liefert mit Alkalilauge Allylthioharnstoff und N-Allyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 214).

**Bis-[allylamino-imino-methyl]-disulfid**  $C_6H_{14}N_4S_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . B. Man kocht eine wäßr. Lösung von Allylthioharnstoff mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd und verd. Schwefelsäure (HECHT, J. pr. [2] 44, 502). — Amorphe Masse, wahrscheinlich von der Zusammensetzung  $C_6H_{14}N_4S_2 + H_2O$ . Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. —  $C_6H_{14}N_4S_2 + H_2SO_4 + H_2O$ . Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_6H_{14}N_4S_2 + 4HgCl_2$ . Krystallpulver. F:  $171-172^\circ$ . Unlöslich in Essigsäure. —  $3C_6H_{14}N_4S_2 + 6HCl + 2PtCl_4$ . Schmilzt unterhalb  $100^\circ$ . —  $C_6H_{14}N_4S_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$  (?). Amorph. Schmilzt unterhalb  $100^\circ$ .

**N'-Oxy-N-allyl-thioharnstoff**  $C_4H_9ON_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Aus wasserfreiem Hydroxylamin und Allylsenföhl in äther. Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* 293, 121). — Krystallschuppen. Schmilzt zwischen  $85^\circ$  und  $120^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther. Sehr wenig beständig.

**4-Allyl-thiosemicarbasid**  $C_4H_9N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Allylsenföhl und Hydrazinhydrat in Alkohol unter Kühlung (PULVERMACHER, HEMPFL, *B.* 27, 625). — Nadeln. F:  $98-99^\circ$ . Löslich in warmem Wasser, kaltem Alkohol und siedendem Chloroform, unlöslich in Äther. — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Allylsenföhl ab (P., H.). Liefert mit kochender Natronlauge Allylisocyanid (P., H.). Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf die salzsaure Lösung entsteht Allylamino-triazolsulfon  $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N:C \equiv NH$  (Syst. No. 4673) (FREUND, SCHWARZ, *B.* 29, 2495; vgl. OLIVERI-MANDALA, *G.* 44 I, 670). Benzoylchlorid erzeugt 4-Allyl-1-benzoyl-thiosemicarbasid (P., H.). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade entsteht 5-Allylimino-2-methyl-thiodiazol-dihydrid  $C_3H_5 \cdot N:C \cdot S \cdot C \cdot CH_3$  (Syst. No. 4544) (P., H.).

**4-Allyl-1-formyl-thiosemicarbasid**  $C_4H_9ON_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Aus 4-Allyl-thiosemicarbasid und krystallisierbarer Ameisensäure bei  $100^\circ$  (PULVERMACHER, HEMPFL, *B.* 27, 627). — Sechseckige Tafeln (aus Methylalkohol). F:  $128-129^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade 2-Allylimino-thiodiazol-dihydrid (Syst. No. 4544).

**Hydrazin-N,N'-bis-[thiocarbonsäure-allylamid]**  $C_6H_{11}N_4S_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . *B.* Bei 3–4-stdg. Kochen einer Lösung von schwefelsaurem Hydrazin und 1 Mol.-Gew. Soda in möglichst wenig Wasser mit Allylsenföhl, gelöst in 4 Th. Alkohol (FREUND, WISCHEWJANSKY, *B.* 26, 2878). — Löslich in der Wärme in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol und Toluol (F., W.). — Beim Kochen mit einer Toluollösung von Phosgen entsteht salzsaures 5-Thio-4-allyl-urazol-allylimid-(3)  $C_3H_5 \cdot N:C \cdot N(C_2H_5) \cdot CS$  (Syst. No. 3888) (F., W.). Beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) entstehen 3,5-Dithio-4-allyl-urazol (Syst. No. 3888), 5-Thio-4-allyl-urazol-allylimid-(3) und die Verbindung  $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$  (Syst. No. 4271) (F., HEILBRUN, *B.* 29, 859).

**N-Allyl-dithiocarbamidsäure**  $C_4H_7NS_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot H$ . *B.* Die Salze dieser Säure entstehen beim Vermischen von Allylsenföhl mit den alkoh. Lösungen von Alkalihydrosulfiden (WILL, *A.* 92, 60; vgl. *A.* 52, 35). — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Salze zerfallen leicht unter Bildung von Allylsenföhl und von Sulfiden. —  $NH_4C_4H_7NS_2$ . Blättchen (W., *A.* 92, 60). —  $NaC_4H_7NS_2 + 3H_2O$ . Blättchen (W., *A.* 92, 63). —  $KC_4H_7NS_2$ . Tafeln (W., *A.* 92, 62). —  $Ba(C_4H_7NS_2)_2 + 4H_2O$ . Sehr leicht lösliche Blättchen (W., *A.* 92, 64). —  $Pb(C_4H_7NS_2)_2$ . Citronengelber Niederschlag. Färbt sich bald gelblich-grau (W., *A.* 52, 36).

**N,N,N'-Trimethyl-N'-allyl-thioharnstoff**  $C_7H_{14}N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N(CH_3)_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Allylsenföhl mit Trimethylamin im geschlossenen Rohr auf  $160^\circ$  (GADAMER, *Ar.* 233, 675). — Öl. — Liefert mit Brom in Alkohol Trimethyl-[ $\beta,\gamma$ -dibrom-propyl]-thioharnstoff.

**N-Allyl-N'-acetyl-thioharnstoff**  $C_6H_{10}ON_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem N-Allyl-S-acetyl-isothioharnstoff (S. 213) und Alkalien (DIXON, TAYLOR, *Soc.* 93, 22). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $95-96^\circ$ . Unlöslich in Salzsäure, löslich in verd. Alkali. — Geht bei  $100-105^\circ$  in N-Allyl-N'-acetyl-thioharnstoff (S. 213) über. Gibt mit 90%iger Kalilauge Kaliumrhodanid und N-Allyl-acetamid.

**Isocyansäure-allylester, Allylisocyanat, Allylcarbonimid**  $C_4H_7ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N:CO$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Allyljodid und  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. (MENNE, *B.* 33, 660) Silbercyanat (CAHOUBS, A. W. HOFMANN, *A.* 102, 297). — Kp:  $82^\circ$  (C., A. W. H.).

**Äthylallylcarbodimid (?)**  $C_6H_{10}N_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N:C \cdot N \cdot C_2H_5$  (?). *B.* Beim Erwärmen von N-Äthyl-N'-allyl-thioharnstoff mit Bleihydroxyd (HINTERBERGER, *A.* 83, 348; vgl. WHITE, *B.* 8, 1532). — Nadeln (aus Äther). F:  $100^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Reagiert alkal. Schmeckt sehr bitter. —  $2C_6H_{10}N_2 + 3HgCl_2$ . Niederschlag. —  $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ .

**Allylisothiocyanat, Allylsenföhl**, gewöhnlich „Senföhl“ schlechthin genannt  $C_4H_7NS = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N:CS$ . Zur Geschichte des Senfsamens und Senföls s. E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, *Die ätherischen Öle*, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. I [Leipzig 1910],

S. 142. — V. Allylsenföf findet sich in den Pflanzen meist nicht in freiem Zustand, sondern in Form von „Senföfglykosiden“, z. B. myronsaurem Kalium („Sinigrin“). Das Allylsenföf bildet einen Bestandteil des äther. Öles aus dem Samen des schwarzen Senfs, *Brassica nigra* Koch (*Sinapis nigra* L.), (WILL, A. 52, 1) und dem Samen des in zwei Varietäten (*seminibus luteis* und *seminibus fuscis*) existierenden, in Rußland sehr verbreiteten *Sareptasenf*, *Brassica juncea* Hook et Thoms (*Sinapis juncea* L.) (BIRKENWALD, J. 1890, 697; E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. II [Leipzig 1913], S. 538); aus dem Samen von *Thlaspi arvense* L. (PLESS, A. 58, 36; WERENSKIOLD, C. 1895 II, 1130); aus der Wurzel von *Cochlearia Armoracia* L., dem Meerrettich (HUBATKA, A. 47, 153; SANI, B. 25 Ref., 910; vgl. GADAMER, Ar. 235, 577); aus der Wurzel (WERTHEIM, A. 52, 52; TER MEULEN, R. 19, 45) und dem Samen (PLESS, A. 58, 38) von *Alliaria officinalis* Andr. — B. Rührt man Senfsamen mit Wasser an, so löst sich myronsaures Kalium (Syst. No. 4776) auf, das durch ein im Senfsamen enthaltenes Enzym „Myrosin“ in Allylsenföf, d-Glykose und Kaliumdisulfat zerlegt wird (BUSSY, A. 34, 223; WILL, KÖRNER, A. 125, 257):  $\text{KC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NS}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5\text{N}:\text{CS} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{KHSO}_4$  (GADAMER, Ar. 235, 51); infolge sekundärer Reaktionen enthält das so gebildete Allylsenföf stets etwas Allylcyanid (WIL, K., A. 125, 277; vgl. GAD., Ar. 235, 52) und Schwefelkohlenstoff (A. W. HOFMANN, B. 13, 1736; vgl. GAD.). Läßt man die Zers. des myronsauren Kaliums bei 0° vor sich gehen, so bildet sich nach E. SCHMIDT (B. 10, 187) neben Senföf in sehr geringer Menge auch Allylrhodanid. Senföf wird ferner erhalten, wenn man Allyljodid mit Kaliumrhodanid und etwas Wasser auf 100° (BERTHELOT, DE LUCA, A. ch. [3] 44, 496; A. 97, 126) oder in alkoh. Lösung (ZININ, A. 95, 128) erhitzt; das in der Kälte zunächst entstehende Allylrhodanid lagert sich in der Wärme in Allylsenföf um (GERLICH, A. 178, 84; BILLETER, B. 8, 464). Aus Silberrhodanid und Allyljodid entsteht Allylsenföf schon in der Kälte (BE., DE L.). Nach denselben Reaktionen läßt sich auch aus Allylbromid Allylsenföf gewinnen (TOLLENS, A. 156, 158). Senföf entsteht ferner bei der Destillation von allylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumrhodanid (To.). Beim Erhitzen der Quecksilberverbindung des Dialkylsulfids ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2 + 2\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{HgCl}_2 + 2\text{HgS}$  (Bd. I, S. 441) mit Kaliumrhodanid auf 120° bis 130° (WERTHEIM, A. 55, 302). — Darst. Die gemahlenden Senfsamen werden zunächst durch Pressen unter hydraulischem Druck möglichst von fettem Öl befreit, worauf man die zerkleinerten Preßkuchen mit lauwarmem Wasser anrührt und eine Zeitlang der Gärung überläßt; nach vollendeter Gärung wird das gebildete Öl durch Wasserdämpfe abgetrieben. Die Ausbeute beträgt 0,5% bis über 1% des ursprünglichen Samens (E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. II [Leipzig 1913], S. 539). Bei einer 70° übersteigenden Temp. findet keine Gärung mehr statt, da dann das Myrosin koaguliert und unwirksam wird (FAURÉ, Pharmazeutisches Zentralblatt 1835, 806). Ältere Angaben über Darst. des Senföls: WITTSTOCK, Berlinisches Jahrbuch für die Pharmazie und für die damit verbundenen Wissenschaften. 35 II, 256 [1835]; HOFFMANN, Ar. 98, 262; CASSEBAUM, Ar. 98, 271; 104, 309; Pharmazeut. Zentralbl. 1849, 110. Die Darst. von synthetischem Allylsenföf wird fabrikatorisch betrieben (vgl. HESSE, Festschrift: OTTO WALLACH zur Erinnerung an seine Forschungen auf dem Gebiete der Terpene [Göttingen 1909], S. 36).

**Physikalische Eigenschaften.** Farbloses Öl. Erstarrt unterhalb –80° glasartig (v. SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 233). Kp: 150,1° (koit.) (R. SCHIFF, B. 14, 2767); Kp<sub>760</sub>: 148,2° (G. W. A. KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885], S. 89); Kp<sub>759,5</sub>: 150,7° (koit.) (NASINI, SCALA, G. 17, 68); Kp<sub>737,8</sub>: 150,0° (KAHLENBERG, Ph. Ch. 46, 64); Kp<sub>728,5</sub>: 150,7° (koit.) (KOPP, A. 98, 375); Kp<sub>728,5</sub>: 85,2°; Kp<sub>71,40</sub>: 66,3°; Kp<sub>29</sub>: 61,1°; Kp<sub>12,44</sub>: 55,8°; Kp<sub>12</sub>: 44,5° (KAHLBAUM). D<sub>4</sub>: 1,036; D<sub>15</sub>: 1,021 (GERLICH, A. 178, 90); D<sub>1</sub>: 1,0282; D<sub>10,1</sub>: 1,0173 (KOPP, A. 98, 375); D<sub>1</sub>: 1,0155 (HAWTHORNE, Soc. 89, 564); D<sub>1</sub>: 1,00572 (NASINI, SCALA, G. 17, 70); D<sub>1</sub>: 0,8740 (R. SCHIFF, B. 14, 2767). — Wasser löst 0,2% seines Gewichts an Senföf (FONTENELLE, Berzelius' Jahresber. 6, 264). Allylsenföf löst sich in 160–300 Thn. Wasser, in 7–10 Vol. 70%igem Alkohol, in 2,5–3 Vol. 80%igem Alkohol; mit 90%igem Alkohol, Äther, Amylalkohol, Benzol und Petroläther gibt es in jedem Verhältnis klare Mischungen (E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. II [Leipzig 1913], S. 544). Warmes Allylsenföf löst viel Schwefel und Phosphor (DUMAS, PELOUZE, A. ch. [2] 53, 183; A. 10, 326). Zur gegenseitigen Löslichkeit von Allylsenföf und Schwefel vgl. ALEXEJEW, Bl. [2] 42, 329; J. 1884, 111. Lösungsvermögen und Ionisationsvermögen des Allylsenföls: KAHLENBERG. — n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,51572; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,52212; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,53470 (NA., Sc.); n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,5298 (HAWTH.). — Innere Reibung: WAGNER, Ph. Ch. 46, 872. — Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Allylsenföf bei konstantem Vol.: 731,2 Cal. bei konstantem Druck: 732,6 Cal. (BERTHELOT, C. r. 130, 446). Molekulare Verbrennungswärme von dampfförmigem Allylsenföf bei konstantem Druck: 675,4 Cal. (THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 198; Ph. Ch. 52, 343). Spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit: WEBER, Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1885, 814; J. 1885, 123. — Dielektrizitätskonstante: EGGERS, C. 1904 I, 1390. Spezifische elektrische Leitfähigkeit: KAHLENBERG.



**Chemisches Verhalten.** Allylsenföf färbt sich am Licht allmählich rötlichbraun, während sich an der Gefäßwandung ein schmutzig orangegelber, aus C, H, N und S bestehender Stoff in Form einer dünnen Haut absetzt (E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. II [Leipzig 1913], S. 544). — Allylsenföf wird von Hypochloriten nur schwach angegriffen (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* 126, 838). — Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in verd.-alkoh. Lösung entstehen Allylamin, trimerer Thioformaldehyd  $C_3H_5S_3$  (Syst. No. 2952), Methan und Schwefelwasserstoff (A. W. HOFMANN, *B.* 1, 179; vgl. OESER, *A.* 134, 8). Beim Überleiten der Dämpfe von Allylsenföf über erhitzten Zinkstaub entsteht Allylcyanid (SCHWARZ, *B.* 15, 2508). Einw. von Kupfer oder Silber bei 100–140°: BULK, *A.* 139, 63 Anm. — Allylsenföf addiert in gekühlter Chloroformlösung 2 At.-Gew. Brom unter Bildung von  $\beta,\gamma$ -Dibrom-propylsenföf (DIXON, *Soc.* 61, 546). Es verbindet sich mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, aber nicht mit Chlorwasserstoff (HENRY, *Bl.* [2] 7, 87). — Vereinigt sich in alkoh. Lösung mit Alkaliydrosulfiden zu Salzen der N-Allyl-dithiocarbaminsäure (WILL, *A.* 92, 60). Beim Erhitzen von Allylsenföf mit Kaliumsulfid im geschlossenen Rohr auf 100–120° entstehen Diallylsulfid und Kaliumrhodanid (WERTHEIM, *A.* 55, 301). Beim Kochen mit konz. Kaliumdisulfatlösung entsteht die Verbindung  $C_3H_5NS + KHSO_3$  (S. 218) (BÖHLER, *A.* 154, 59). — Allylsenföf reagiert mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak leicht unter Bildung von Thiosinamin (S. 211) (DUMAS, PELOUZE, *A. ch.* [2] 53, 186; *A.* 10, 326; FALKE, Beiträge zur Kenntnis des Thiosinamins, Diss. [Marburg 1893], S. 9). Vereinigt sich in kalter alkoh. Lösung mit Hydrazinhydrat zu 4-Allyl-thiosemicarbazid  $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$  (PULVERMACHER, HEMPEL, *B.* 27, 625). Bei 3–4-stdg. Kochen von 2 Mol.-Gew. Allylsenföf mit 1 Mol.-Gew. schwefelsaurem Hydrazin und 1 Mol.-Gew. Soda in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht Hydrazin-N,N'-bis-(thiocarbonsäure-allylamid) [ $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH$ —], (FREUND, WISCHEWIAWSKY, *B.* 26, 2878). Mit wasserfreiem Hydroxylamin in äther. Lösung erfolgt Umsetzung zu N'-Oxy-N-allyl-thioharnstoff  $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH$  (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* 298, 121). Allylsenföf reagiert nicht mit Phosphorwasserstoff (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 61). — Bleibt Allylsenföf längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verliert es Schwefel und geht in Allylcyanid über (WILL, *A.* 125, 281). Beim Erhitzen mit Wasser auf 100–105° entsteht etwas  $CS_2$  (GADAMER, *Ar.* 235, 53); unter dem Einfluß von Wasser bei hoher Temp., namentlich in Gegenwart von Salzsäure erfolgt Zerfall in Allylamin,  $CO_2$  und  $H_2S$  (A. W. H., *B.* 1, 181; *C. r.* 67, 982; vgl. GADAMER, *Ar.* 237, 103). Beim Vermischen von Allylsenföf mit konz. Schwefelsäure erfolgt Bildung von schwefelsaurem Allylamin unter Entwicklung von COS (A. W. H., *B.* 1, 183) und  $SO_2$  (FLÜCKIGER, *Ar.* 196, 214). Durch Kochen mit Bleihydroxyd und Wasser (SIMON, *Ann. d. Physik* 50, 377; *Berzelius' Jahresber.* 1842, 364; vgl. RUNDQVIST, *Ar.* 236, 471) oder mit Barytwasser (WILL, *A.* 52, 27) wird Allylsenföf in N,N'-Diallyl-harnstoff umgewandelt.

Allylsenföf verbindet sich mit Alkohol bei 100° (A. W. HOFMANN, *B.* 2, 119) oder bei längerem Stehen, besonders in Gegenwart von Alkali (KUNTZE, *Ar.* 246, 62, 66), zu N-Allyl-thiocarbaminsäure-O-äthylester; dieser Ester entsteht daher auch neben N-Allyl-thiocarbaminsäure beim Behandeln von Allylsenföf mit alkoh. Kalilauge (WILL, *A.* 52, 30). — Erhitzt man Allylsenföf mit Essigsäure unter schwachem Überdruck auf 120°, so entsteht unter Entwicklung von COS N-Allyl-acetamid (CLAYTON, *B.* 28, 1666). Essigsäureanhydrid reagiert bei 180–200° unter Bildung von N,N-Diacetyl-allylamin (KAY, *B.* 26, 2851). Beim Erhitzen von Allylsenföf mit Benzoesäure auf 120–125° entstehen COS und N-Allyl-benzamid (KAY). In ähnlicher Weise erhält man beim Erwärmen von Allylsenföf mit Thiobenzoesäure  $CS_2$  und N-Allyl-benzamid (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* 23, 298). Beim Erhitzen mit Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid entsteht N-Allyl-succinimid (MOINE, *J.* 1896, 558; KAY), mit Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid N-Allyl-phthalimid (Mo.; KAY). Setzt man Allylsenföf mit Natriummalonester in Alkohol um und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, so erhält man Methan-bis-carbonsäureäthylester-monothiocarbonsäureallylamid (S. 209) (RUHEMANN, *Soc.* 93, 626). Allylsenföf gibt mit Natrium-Urethan in absol. Äther die Natriumverbindung der Anhydrodiallyldithiobiuret-

carbonsäure  $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N \cdot CO$  (Syst. No. 4298) und N-Allyl-N'-carbäthoxy-thiocarbamid  $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (RU., PRIESTLEY, *Soc.* 95, 456). Es kondensiert sich mit Thioglykolsäure zu N-Allyl-rhodanin  $CH_2 \cdot S \cdot CS$  (Syst. No. 4298) (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* 24, 504).

— Vereinigt sich mit Aminen leicht zu symm. substituierten Thioharnstoffen, z. B. mit Methylamin zu N-Methyl-N'-allyl-thioharnstoff (HECHT, *B.* 23, 286; AVENARIUS, *B.* 24, 261). Gibt mit  $\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester die Verbindung  $CH_3 \cdot C(NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$  (BEHREND, HENNICKE, *A.* 344, 22). Gibt mit Anthranilsäure beim Erhitzen auf 135–180° 4-Keto-2-thio-1-allyl-chinazolintetrahydrid  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_3H_5) \cdot CS \end{matrix}$  (Syst.

No. 3591) (PAWLEWSKI, B. 39, 1734). Verbindet sich in Äther mit Triäthylphosphin zu Thiokohlen säure-äthylallylamid-diäthylphosphid  $C_3H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot CS \cdot P(C_2H_5)_2$  (Syst. No. 402) (A. W. HOFM., *Proc. Royal Soc. London* 9, 92; A. Spl. 1, 47); analog verhält sich Trimethylphosphin (A. W. HOFM.). Dagegen sind Triäthylarsin und Triäthylstibin ohne Einw. (A. W. HOFM., A. Spl. 1, 56; SCHELLBACH, J. 1860, 374). — Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Allylsenfö l und Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure erhält man Thioessigsäure-allylamid  $CH_3 \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$  (SACHS, LOEY, B. 37, 877). Allylsenfö l und Zinkdiäthyl: GRABOWSKI, A. 188, 173.

**Physiologisches Verhalten.** Allylsenfö l besitzt einen sehr stechenden, zu Tränen reizenden Geruch; seine Dämpfe sind besonders für die Lungen außerordentlich schädlich. Auf der Haut wirkt es heftig brennend und blasenziehend. Innerlich wirken schon kleine Mengen als starkes Gift. Allylsenfö l befördert die Resorption von Fetten im Dünndarm erheblich (v. TAPPEINER, Z. B. 45, 223; vgl. JODLBAUER, Z. B. 45, 239). Zur physiologischen Wirkung vgl.: SJOELLEMA, L. V. St. 54, 312; P. MEYER, C. 1905 II, 155; R. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl. Bd. II [Stuttgart 1906], S. 535. — Wirkt antiseptisch gegenüber den Bakterien des Fleischwassers (JALAN DE LA CROIX, A. Pth. 13, 232). Allylsenfö l verhindert die alkoh. Gärung des Traubenzuckers (FONTENELLE, *Berzelius' Jahresber.* 4, 199). Verhindert in einer Verdünnung von 1:50000 das Wachstum von *Saccharomyces mycoderma* (TER MEULEN, R. 19, 40); diese Reaktion kann zum Nachweis von Allylsenfö l liefernden Glykosiden dienen (TER M.).

**Verwendung.** Findet in alkoh. Lösung als „Senfs Spiritus“ arzneiliche Anwendung.

**Farbenreaktion, Nachweis.** Allylsenfö l gibt in alkoh. Lösung mit Phloroglucin und konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. eine blaßrote Färbung, die beim Erwärmen stärker wird (IHL, Ch. Z. 14, 348). — Zur Identifizierung eignet sich die Überführung in Thiosinamin (S. 211) durch Ammoniak. Nachweis von Allylsenfö l enthaltenden Glykosiden mit *Saccharomyces mycoderma* s. o.

**Prüfung des Allylsenfö ls** s. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1910], S. 380 und 493.

**Quantitative Bestimmung.** a) Das in der Praxis fast ausschließlich angewandte, maß-analytische Verfahren zur Bestimmung des Allylsenfö ls ist im Prinzip von E. DIETERICH (*Helpenberger Annalen* 1886, 59; Fr. 30, 647) angegeben worden; es beruht auf der Überführung des Allylsenfö ls in Thiosinamin  $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$  durch Ammoniak und Verwandlung desselben in Allylcyanamid („Sinamin“) durch ammoniakalische Silberlösung:  $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2 + 2NH_3 + 2AgNO_3 = C_3H_5 \cdot NH \cdot CN + Ag_2S + 2NH_4NO_3$ . Von den vielen, hierauf gegründeten Verfahren hat sich schließlich das folgende als brauchbar erwiesen: Man erhitzt 5 ccm Senfs Spiritus [aus 2 g Allylsenfö l und 98 g Alkohol (GADAMER, Ar. 237, 110)] mit 10 ccm wäBr. Ammoniak (von 10%) und 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung in einem 100-ccm-Meßkolben mit aufgesetztem Steigrohr von 1 m Länge sofort 1 Std. auf dem lebhaft siedenden Wasserbade und bestimmt nach dem Abkühlen und Auffüllen zur Marke in 50 ccm des Filtrats den Silberüberschuß nach VOLHARD (KUNTZE, Ar. 246, 67). Ältere Literatur über dieses Verfahren: GADAMER, Ar. 235, 58; 237, 110; GRÜTZNER, Ar. 237, 185; GAD., Ar. 237, 374; K. DIETERICH, Fr. 45, 262; ROESER, C. 1902 I, 1254; FIRBAS, Fr. 45, 265. — Bestimmung des Allylsenfö ls bezw. des daraus erhaltenen Thiosinamins durch eine Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: PASSON, Z. Ang. 9, 422; JÖRGENSEN, C. 1898 II, 927. — b) Gravi-metrische Verfahren. Nach dem Verfahren von E. DIETERICH (Fr. 30, 647) wird das nach dem unter a angegebenen Verfahren abgeschiedene Schwefelsilber zur Wägung gebracht. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, das man nacheinander mit Ammoniak, heißem Wasser, Alkohol und Äther behandelt, wäscht mit heißem Wasser, Alkohol und Äther aus und trocknet den Niederschlag bei 80° (K. DIET., Fr. 45, 263; vgl. ferner VUILLEMIN, C. 1904 I, 1461). — Nach FÖRSTER (L. V. St. 50, 420) erhitzt man die aus dem Allylsenfö l durch alkoh. Ammoniak erhaltene Thiosinaminlösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd zum Sieden, bringt, ehe die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, das überschüssige Quecksilberoxyd und das durch Einw. von Ammoniak gebildete Oxydimercuriammoniumhydroxyd durch Zusatz von Kaliumcyanid in Lösung und wägt das zurückbleibende Quecksilbersulfid. — Quantitative Bestimmung des Allylsenfö ls durch Oxydation mit alk. Permanganatlösung und Überführung der gebildeten Schwefelsäure in Bariumsulfat: DIRCKS, Fr. 23, 461; SCHLICHT, Fr. 30, 663; C. 1903 I, 854; vgl. FÖRSTER, Ch. Z. 19, 2002; L. V. St. 50, 417; HASSELHOFF, C. 1898 I, 1070.

Über Bestimmung des Allylsenfö ls im Senfsamen und anderen Allylsenfö l liefernden Materialien nach den vorbeschriebenen Verfahren siehe namentlich: E. DIETERICH, *Helpenberger Annalen* 1886, 59; Fr. 30, 647; K. DIETERICH, *Helpenberger Annalen* 1900, 182; Fr. 45, 263; VUILLEMIN, C. 1904 I, 1461; FÖRSTER, L. V. St. 50, 420; SCHLICHT, *Ztschr. f. öffentl. Ch.* 1903, 37; C. 1903 I, 854; HARTWICH, VUILLEMIN, C. 1905 I, 1032.

**Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Allylsenfö l.** Allylsenfö l wird bis-  
weilen mit Schwefelkohlenstoff verfälscht (vgl. A. W. HOFMANN, B. 13, 1732). Zur Bestimmung nicht zu geringer Mengen erhitzt man 20–25 g Allylsenfö l in einem mit Kühler

versehenen Kolben unter langsamem Durchleiten von Luft auf dem Wasserbade und leitet die  $CS_2$ -Dämpfe durch das in die Flüssigkeit eintauchende Kühlrohr in alkoh. Kalilauge; das entstehende xanthogensaure Kalium wird nach den bei Schwefelkohlenstoff (Bd. III, S. 205–206) angegebenen Methoden bestimmt (E. GILDEMEISTER und Fr. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. II [Leipzig 1913], S. 545; vgl. auch FLÜCKIGER, J. 1890, 1202; BICKENBACH, C. 1889 I, 200; J. 1889, 2379). Zur quantitativen Bestimmung der in jedem Allylsenföf enthaltenen Spuren von Schwefelkohlenstoff erhitzt man das Senföf in einem Strom von trockenem Kohlendioxyd und leitet die entweichenden Gase durch einen Kühler in Vorlagen, die eine äther. Lösung von Triäthylphosphin, auf Natronlauge schwimmend, enthalten; die ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung  $(C_2H_5)_3P + CS_2$  werden im Vakuum getrocknet und gewogen (A. W. HOFMANN).

Verbindung von Allylsenföf mit Kaliumdisulfid  $C_3H_5NS + KHSO_3$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol) (BÖHLER, A. 154, 59).

Verbindung von Allylsenföf mit Silbersulfat, sinigrinsaures Silber,  $C_3H_5NS + Ag_2SO_4 = CH_2:CH:CH_2:N:C(SAg) \cdot O \cdot SO_3 \cdot OAg$  (?) (vgl. GADAMER, Ar. 237, 120). B. Beim Fällen einer Lösung von myrinsaurem Kalium  $KC_{10}H_{19}O_2NS_2 + H_2O$  (Syst. No. 4776) mit Silbernitrat (WILL, KÖRNER, A. 125, 267):  $KC_{10}H_{19}O_2NS_2 + 2AgNO_3 + H_2O = C_2H_5O_2NS_2Ag + C_6H_5O_2 + KNO_3 + HNO_3$  (G., Ar. 235, 64). — Krystalle mit  $1 H_2O$  (G., Ar. 235, 65). Unlöslich in Wasser (W., K.). — Schwärzt sich am Lichte (W., K.). Zerfällt beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser in  $Ag_2S$ ,  $Ag_2SO_4$ , Allylsenföf und Allylcyanid (?) (W., K.). Durch verd. Salzsäure wird  $AgCl$  gefällt, aber kein freies Senföf abgeschieden (W., K.). Durch Quecksilber wird Silber gefällt und wahrscheinlich ein analoges Quecksilbersalz gebildet (W., K.). Beim Behandeln der wäßr. Suspension mit Schwefelwasserstoff entstehen Allylcyanid, Silbersulfid, Schwefelsäure und Schwefel (W., K.).

Verbindung von Allylsenföf mit Silbersulfat und Ammoniak  $C_3H_5NS + Ag_2SO_4 + 2NH_3$ . B. Scheidet sich nach dem Auflösen von sinigrinsaurem Silber in Ammoniak rasch aus (G., Ar. 235, 66). — Nadeln.

Sinigrin, myrinsaures Kalium  $KC_{10}H_{19}O_2NS_2 + H_2O$  s. Syst. No. 4776.

Dithiokohlensäure-dimethylester-allylimid  $C_3H_5NS_2 = CH_2:CH:CH_2:N:C(S \cdot CH_3)_2$ . B. Man versetzt 2 Mol.-Gew. Allylamin in Alkohol mit 1 Mol.-Gew.  $CS_2$  und dann mit 2 Mol.-Gew.  $CH_3I$  (DELÉPINE, Bl. [3] 27, 58). — Flüssig. Kp: 220–222°.  $D_4^{20}$ : 1,10093;  $D_4^{25}$ : 1,08273. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_6H_{11}NS_2 + HI + HgI_2$ . Goldgelbe Nadeln. F: 103–104°. —  $2 C_6H_{11}NS_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . F: 145°.

$\beta$ -Amid- $\alpha$ -allylamid der d-Äpfelsäure, d- $\beta$ -Malamidsäure-allylamid (vgl. Bd. III, S. 418)  $C_7H_{13}O_4N_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus d- $\beta$ -Malamidsäure-methylester und Allylamin (LUTZ, C. 1900 II, 1013). — F: 124–125°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +49,66° (in Methylalkohol; c = 2,5).

$\alpha$ -Amid- $\beta$ -allylamid der l-Äpfelsäure, l- $\alpha$ -Malamidsäure-allylamid (vgl. Bd. III, S. 435)  $C_7H_{13}O_4N_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus l- $\alpha$ -Malamidsäure-methylester und Allylamin in alkoh. Lösung (LUTZ, C. 1900 II, 1014). — F: 134–135°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –52,25° (in Methylalkohol; c = 1,901).

Bis-allylamid der l-Äpfelsäure, N,N'-Diallyl-l-malamid  $C_{10}H_{19}O_4N_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2:CH:CH_2$ . B. Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und Allylamin in Alkohol (FRANKLAND, DONE, Soc. 89, 1864). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 117,5°. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : –34,31° (in Pyridin; p = 4,639);  $[\alpha]_D^{25}$ : –48,35° (in Methylalkohol; p = 4,804);  $[\alpha]_D^{20}$ : –40,99° (in Eisessig; p = 4,492).

Bis-allylamid der d-Weinsäure, N,N'-Diallyl-d-tartramid  $C_{10}H_{19}O_4N_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2:CH:CH_2$ . B. Aus d-Weinsäure-dimethylester und Allylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, TWISS, Soc. 89, 1856). — Platten (aus Alkohol + Essigester). F: 183°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +110,3° (in Pyridin; p = 2,528);  $[\alpha]_D^{25}$ : +119,8° (in Methylalkohol; p = 2,900);  $[\alpha]_D^{20}$ : +108,2° (in Wasser; p = 2,392).

[ $\alpha$ -Imino-äthyl]-monothiomalonsäure-äthylester-allylamid bzw. [ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-monothiomalonsäure-äthylester-allylamid  $C_{10}H_{19}O_4N_2S = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(NH) \cdot CH_2$  bzw.  $CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(NH_2) \cdot CH_2$ . B. Aus äquivalenten Mengen  $\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester und Allylsenföf (BEHREND, HENRICKE, A. 344, 22). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 105–106°. Sehr wenig löslich in Wasser und Äther.

Salpetrigsäure-methylallylamid, N-Nitroso-methylallylamin, Methylallylnitrosamin  $C_4H_9ON_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO$ . Öl. Kp: 170–174°. Ziemlich löslich in Wasser (PÄRTHIL, VON BROICH, B. 30, 619).

**Salpetersäure-methylallylamin, N-Nitro-methylallylamin, Methylallylnitramin**  $C_3H_5O_2N_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ . Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt s. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

**Triäthyl-[γ-chlor-allyl]-ammoniumchlorid**  $C_6H_{13}NCl_2 = CHCl:CH:CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3Cl$ . B. Entsteht neben Triäthyl-[β-chlor-allyl]-ammoniumchlorid (s. u.) beim Erhitzen von Trichlorhydrin  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$  mit 3 Vol. Triäthylamin auf 100° (REBOUL, *Bl.* [2] 39, 521). — Chloroplatinat. Orange gelb.

**Triäthyl-[β-chlor-allyl]-ammoniumchlorid**  $C_6H_{13}NCl_2 = CH_2:CCl:CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3Cl$ . B. Entsteht neben Triäthyl-[γ-chlor-allyl]-ammoniumchlorid (s. o.) beim Erhitzen von Trichlorhydrin mit 3 Vol. Triäthylamin auf 100° (R., *Bl.* [2] 39, 521). Entsteht auch bei der Einw. von Triäthylamin auf 2,3-Dichlor-propen-(1) (R.). — Chloroplatinat. Orange-rote Nadeln. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser.

**Bis-[β-chlor-allyl]-amin (?)**  $C_6H_{12}NCl_2 = (CH_2:CCl:CH_2)_2NH$  (?). B. Aus Trichlorhydrin und 7–8 Vol. alkoh. Ammoniak bei 130–140° (ENGLER, *A.* 142, 77). — Schweres Öl. Kp: ca. 194° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die Salze sind zerflüßlich. —  $C_6H_5NCl_2 + HCl$ . Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. —  $2C_6H_5NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther.

**Äthyl-bis-[β-chlor-allyl]-amin (?)**  $C_6H_{12}NCl_2 = (CH_2:CCl:CH_2)_2N \cdot C_2H_5$  (?). B. Aus Bis-[chlorallyl]-amin (s. o.) und überschüssigem  $C_2H_5I$  im geschlossenen Rohr bei 100° (ENGLER, *A.* 142, 81). — Kp: oberhalb 200° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Bildet zerflüßliche Salze. —  $C_6H_5NCl_2 + HCl$ . Löslich in Wasser und Alkohol.

**N-[β-Chlor-allyl]-thioharnstoff**  $C_3H_7N_2S = CH_2:CCl:CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus [β-Chlor-allyl]-senfö (s. u.) und  $NH_3$  (HENRY, *B.* 5, 188; *C. r.* 95, 850; DIXON, *Soc.* 79, 554). — Krystalle. F: 90–91° (H.), 93,5–94,5° (korr.) (D.). — Bleibt beim Kochen in wäßr. Lösung unverändert (D.).

**[β-Chlor-allyl]-isothiocyanat, [β-Chlor-allyl]-senfö**  $C_3H_4NCS = CH_2:CCl:CH_2 \cdot N:CS$ . B. Aus 2,3-Dichlor-propen-(1)  $CH_2Cl \cdot CCl:CH_2$  und Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung (HENRY, *B.* 5, 188; *C. r.* 95, 850; DIXON, *Soc.* 79, 554). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 180–181° (H.), 182° (korr.) (D.).  $D^{20}_4$ : 1,27 (H.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (D.). — Liefert mit Ammoniak N-[β-Chlor-allyl]-thioharnstoff (H.; D.). Beim Erhitzen mit Thiobenzoesäure in Benzol entsteht N-[β-Chlor-allyl]-benzamid (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* 23, 298).

**Bis-[β,γ-dichlor-allyl]-amin**  $C_6H_8NCl_4 = (CHCl:CCl:CH_2)_2NH$ . B. Aus 1,2,2,3-Tetrachlor-propan und alkoh. Ammoniak bei 120° (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 363). — Nicht unzer setzt siedende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol. Reagiert stark alkalisch. —  $C_6H_5NCl_4 + HCl$ . Nadeln. In Wasser und absol. Alkohol leicht löslich. — Saures Oxalat  $C_6H_8NCl_4 + C_2H_2O_4$ . Blättchen. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol. —  $2C_6H_8NCl_4 + 2HCl + PtCl_4$  (?). Carmoisinrote Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther.

**2-Brom-3-amino-propen-(1) (P), β-Brom-γ-amino-α-propylen (P), β-Brom-allylamin (P)**  $C_3H_5NBr = CH_2:CHBr:CH_2 \cdot NH_2$  (?). Zur Konstitution vgl. RUDZICK, *B.* 34, 3543. — B. Beim Eintragen von salzsaurem β,γ-Dibrom-propylamin in überschüssige alkoholische Kalilauge (PAAL, *B.* 21, 3191). Aus Tribromhydrin  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$  und überschüssigem alkoholischem Ammoniak bei 100° (GALEWSKY, *B.* 23, 1067). — Sehr unbeständige Flüssigkeit. Siedet nicht unzer setzt bei 125° (P.). Mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln (P.). —  $C_3H_5NBr + HCl$ . Nadeln oder Prismen. F: 177–180°. Leicht löslich in Wasser oder heißem Alkohol (P.). —  $C_3H_5NBr + HBr$ . Prismen (aus Alkohol). F: 175° (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3079). Löslich in Wasser und Alkohol (P.). — Saures Oxalat  $C_3H_5NBr + C_2H_2O_4$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 136–138°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Äther (P.). —  $C_3H_5NBr + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser) (P.). —  $2C_3H_5NBr + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blätter (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (P.).

**Trimethyl-[β-brom-allyl]-ammoniumhydroxyd (?)**  $C_6H_{13}ONBr = CH_2:CHBr:CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$  (?). B. Das Bromid entsteht aus Trimethyl-[β,γ-dibrom-propyl]-ammoniumbromid  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br \cdot N(CH_3)_3$  und 1 Mol. Gew. alkoh. Kalilauge (PARTHEIL, *A.* 268, 157), ferner aus Tribromhydrin und Trimethylamin in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, HABTMANN, *A.* 337, 114). Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht aus dem Bromid die freie Base (PARTHEIL, *A.* 268, 169). — Spaltet in wäßr. Lösung Trimethylamin ab (PAR., *A.* 268, 168). Das Bromid liefert in Chloroform mit Brom ein Perbromid, das beim

Kochen mit absol. Alkohol in Trimethyl-tribrompropyl-ammoniumbromid übergeht (PAR., A. 268, 159). Bei Behandlung mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge entsteht Trimethyl-cyclopropenyl-ammoniumbromid  $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}$  bzw. Trimethyl-propargyl-ammoniumbromid  $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}$  (s. bei Trimethyl- $[\beta, \gamma]$ -dibrom-propyl]-ammoniumhydroxyd, S. 150) (PAR., A. 268, 160; vgl. A. 268, 165 Anm.; PAAL, B. 24, 3036). — Salze.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{Br}$ . Säulen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Chloroform, unlöslich in Äther (PAR.). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{N} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Schwefelgelbe Nadeln oder Blättchen. F: 181° (PAR.), 185° (SCH., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser (PAR.; SCH., H.). —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{N} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Rotbraune Täfelchen. Schmilzt unter Zers. bei 220° (PAR.), 190–210° (SCH., H.).

Triäthyl- $[\beta$ -brom-allyl]-ammoniumhydroxyd  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ONBr} = \text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}$  (?). B. Das Bromid entsteht aus Triäthyl- $[\beta, \gamma]$ -dibrom-propyl]-ammoniumbromid bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (PABTHEIL, VON BROICH, B. 30, 621). — Salze.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{Br}$ . Hygroscopische Krystalle. —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{N} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbrote Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

Isobutyl- $[\beta$ -brom-allyl]-amin (?)  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NBr} = \text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (?). B. Aus  $[\beta, \gamma]$ -Dibrom-propyl]-isobutylamin bei längerem Kochen mit verd. Alkohol oder aus dessen bromwasserstoffsäurem Salz bei der Einw. von überschüssiger kalter alkoh. Kalilauge (PAAL, B. 21, 3194). — Öl. — Saures Oxalat  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NBr} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230–231°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Isocamyl- $[\beta$ -brom-allyl]-amin (?)  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NBr} = \text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$  (?). B. Analog der vorhergehenden Verbindung (PAAL, B. 21, 3195). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt gegen 150°. Unlöslich in Wasser.

Bis- $[\beta$ -brom-allyl]-amin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NBr}_2 = (\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$ . B. Aus Tribromhydrin (SIMPSON, A. ch. [3] 56, 129), sowie aus 2,3-Dibrom-propen-(1) durch alkoh. Ammoniak bei 100° (REBOUL, A. ch. [3] 60, 47; A. Spl. 1, 232). — Nicht unzersetzt siedendes Öl (S.). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (S.). — Geht durch anhaltendes Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 250° in  $\beta$ -Picolin  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  über (BAEYER, A. 155, 290). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}_2 + \text{HCl}$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (S.). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}_2 + \text{HgCl}_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (S.). —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangegelber Niederschlag. Fast unlöslich in absol. Alkohol (S.).

Äthyl-bis- $[\beta$ -brom-allyl]-amin  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NBr}_2 = (\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Das Hydrojodid entsteht aus Bis- $[\beta$ -brom-allyl]-amin und überschüssigem Äthyljodid bei 100° (SIMPSON, A. ch. [3] 56, 136). — In Wasser unlösliches Öl. Riecht nach Muskatnuß. — Hydrojodid. Löslich in warmem Wasser.

N- $[\beta$ -Brom-allyl]-thioharnstoff  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{BrS} = \text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus  $[\beta$ -Brom-allyl]-senföel und Ammoniak (HENRY, B. 5, 188). — F: 110–111°.

$[\beta$ -Brom-allyl]-isothiocyant,  $[\beta$ -Brom-allyl]-senföel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{NBrS} = \text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CS}$ . B. Aus 2,3-Dibrom-propen-(1) und Kaliumrhodanid in Alkohol (HENRY, B. 5, 188). — Kp: ca. 200°. — Liefert mit Ammoniak N- $[\beta$ -Brom-allyl]-thioharnstoff.

### 3. Derivat eines Aminopropens $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ mit unbekannter Stellung der Aminogruppe.

Trimethylpropenylammoniumhydroxyd  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON} = \text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$  oder Trimethylisopropenylammoniumhydroxyd  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON} = \text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ . B. Das Bromid entsteht aus Propylenbromid und Trimethylamin in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, KLEINE, A. 337, 87). — Salze.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Nadeln. F: 199–202°. —  $2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Dunkelorange Schuppen. F: 249° (Zers.).

### 3. Amine $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ .

1. 4-Amino-buten-(1),  $\delta$ -Amino- $\alpha$ -butylen, Allylomethylamin  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  (s. auch No. 3).

Dimethyl-allylomethyl-amin, des-Dimethylpyrrolidin<sup>1)</sup> (in der Literatur „Dimethylpyrrolidin“ genannt)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . B. Bei der Destillation des N,N-Dimethyl-pyrrolidiniumjodids (Syst. No. 3037) mit festem Kaliumhydroxyd (CIAMICIAN, MAGNAGHI, G. 15, 499; B. 18, 2080). — Flüssig. Kp: 89–92°. Löslich in Wasser.

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung vgl. WILLSTÄTTER, A. 317, 268.

**Trimethyl-allylomethyl-ammoniumhydroxyd** (in der Literatur „Trimethyl-pyrrolidiniumhydroxyd“ genannt)  $C_7H_{17}ON = CH_2:CH:CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht durch Kochen von Dimethyl-allylomethyl-amin mit Methyljodid und Methylalkohol (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 500; *B.* 18, 2081). — Jodid  $C_7H_{17}N \cdot I$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, wird daraus durch Kali gefällt. Zerfällt bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd in Trimethylamin und Butadien-(1.3).

**N-Allylomethyl-thioharnstoff**  $C_5H_{10}N_2S = CH_2:CH:CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus Allylomethylsenföf durch alkoh. Ammoniak (SJOLLEMA, *R.* 20, 240). — Nadeln (aus Wasser). F:  $64^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 1,0638. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther (Sj.).  $n^{20}_D$ : 1,57176;  $n^{20}_B$ : 1,59411;  $n^{20}_Y$ : 1,60849 (EIJKMAN, *R.* 20, 241). Molekular-Refraktion und -Dispersion: *E.*, *R.* 20, 241; *C.* 1907 II, 1210.

**Allylomethylisothiocyanat, Allylomethylsenföf**  $C_5H_7NS = CH_2:CH:CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:CS$ . V. In den Samen von *Brassica napus* L. (Colzasaat) (SJOLLEMA, *R.* 20, 237). — *Darst.* Aus den Preßrückständen der Samen durch Vermischen mit weißem Senfsamen und Destillation mit Wasserdampf unter vermindertem Druck (Sj.). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp:  $174^\circ$  (geringe Zers.).  $D^{20}_4$ : 0,9933. — Reduziert Permanganat; entfärbt Bromwasser.

2. **1-Amino-buten-(2),  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -butylen, Crotylamin**  $C_4H_9N = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (s. auch No. 3). B. Aus Crotonaldoxim  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot OH$  durch Reduktion mit Natriumamalgame und Essigsäure (SCHINDLER, *M.* 12, 416). Bei 3-stdg. Erhitzen von 4,8 g salzsaurem  $\beta$ -Chlor-butylamin mit 15 ccm 33%iger Kalilauge und 20 ccm Wasser im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (BOOKMAN, *B.* 28, 3114). — Flüssigkeit von durchdringend ammoniakalischem Geruch. Kp:  $81-85^\circ$ ; ziemlich löslich in Wasser (SCH.). —  $2C_4H_9N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Tafeln. Schmilzt unter Zers. bei  $193^\circ$  (SCH.),  $195-196^\circ$  (B.).

**Dicrotylamin (?)**  $C_6H_{12}N = [CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2]_2NH$  (?). B. Man erhitzt Bis- $[\beta$ -äthoxy-butyl]-amin (S. 292) mit Bromwasserstoffsäure ( $D$ : 1,49) im geschlossenen Rohr auf  $140-150^\circ$  und destilliert das Reaktionsprodukt mit konz. Kalilauge (BOOKMAN, *B.* 28, 3118). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**N-Crotyl-thioharnstoff**  $C_5H_{10}N_2S = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus Crotylsenföf und wäbr. Ammoniak auf dem Wasserbade (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 264). — Krystalle. F:  $105^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, löslich in Alkohol und Äther.

**Crotylisothiocyanat, Crotylsenföf**  $C_5H_7NS = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot N:CS$ . B. Aus 1-Brom-buten-(2) und Kaliumrhodanid in Methylalkohol (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 262). — Rettichartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>:  $83-85^\circ$ .  $D^{20}_4$ : 0,9927.

3. **Amino-buten mit unbekannter Lage der Doppelbindung**  $C_4H_9N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2$  oder  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (vgl. No. 1 und No. 2). B. Bei 5-stdg. Erhitzen von 2 g salzsaurem  $\gamma$ -Chlor-butylamin mit 10 ccm 5,4-fach normaler alkoh. Kalilauge auf  $180^\circ$  (LUEHMANN, *B.* 29, 1431). — Kp:  $80-90^\circ$ . Sehr leicht flüchtig. —  $2C_4H_9N + 2HCl + PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F:  $204^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

4. **1-Amino-2-methyl-propen-(1),  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -propylen,  $[\beta$ - $\beta$ -Dimethyl-vinyl]-amin**  $C_5H_9N = (CH_3)_2C:CH \cdot NH_2$ .

**Trimethyl- $[\beta$ - $\beta$ -dimethyl-vinyl]-ammoniumhydroxyd, Dimethylnurin**  $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2C:CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht in geringer Menge aus Isobutylenbromid und Trimethylamin in Alkohol bei  $100^\circ$  (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* 337, 91). — Chlorid. Physiologische Wirkung: MEYER, *A.* 337, 39; *Ar.* 242, 708. —  $C_7H_{16}N \cdot Cl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln. F:  $190-191^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser (SCH., K.). —  $2C_7H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangefarbene Blättchen. F:  $206-207^\circ$ . Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (SCH., K.).

**Isobutyliden- $[\beta$ - $\beta$ -dimethyl-vinyl]-amin**  $C_8H_{15}N = (CH_3)_2C:CH \cdot N:CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Bei 2-3-stdg. Erhitzen von Triisobutylidendiamin (Bd. I, S. 674) auf  $140^\circ$  (LIPP, *A.* 211, 349). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp<sub>715</sub>:  $145-147^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser, erteilt diesem aber eine schwache alkalische Reaktion; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Äther. — Wird von kochender Kalilauge nicht verändert. Löst sich sehr leicht in Säuren unter Zerfall in Isobutyraldehyd und  $NH_3$ .

**Trimethyl- $[\alpha$ -brom- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl-vinyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_7H_{16}ONBr = (CH_3)_2C:CHBr \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$  s. S. 57.

5. **Verbindungen, die sich höchstwahrscheinlich von 3-Amino-2-methyl-propen-(1),  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -methyl- $\alpha$ -propylen,  $[\beta$ -Methyl-allyl]-amin**  $C_4H_9N = CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$  ableiten.

**N-[ $\beta$ -Methyl-allyl]-thioharnstoff (?)**  $C_5H_{10}N_2S = CH_2:CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$  (?).  
 B. Aus [ $\beta$ -Methyl-allyl]-senföhl (s. u.) und starkem wäßr. Ammoniak (A. W. HOFMANN, B. 7, 516). — Krystalle. F: 85°.

**[ $\beta$ -Methyl-allyl]-isothiocyanat (?), [ $\beta$ -Methyl-allyl]-senföhl (?), „Crotonylsenföhl“**  $C_5H_8NS = CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N:CS$  (?). B. Aus rohem [ $\beta$ -Methyl-allyl]-amin (erhalten durch Behandeln von Isobutylendibromid mit alkoh. Ammoniak bei 100°) durch Umsetzen mit Schwefelkohlenstoff und Destillation des erhaltenen Salzes mit Quecksilberchlorid (A. W. HOFMANN, B. 7, 511, 516). — Flüssigkeit von senföhlartigem Geruch. Kp: ca. 179°.

#### 4. Amine $C_6H_{11}N$ .

1. **4-Amino-penten-(1),  $\delta$ -Amino- $\alpha$ -amylen, [ $\alpha$ -Allyl-äthyl]-amin**  $C_6H_{11}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -allyl-äthan (Bd. I, S. 210) mit Zink und Salzsäure (GAL, C. r. 76, 1355; J. 1873, 333). — Kp: 85°. Löslich in Wasser und Alkohol. —  $2C_6H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser.

2. **5-Amino-penten-(1),  $\epsilon$ -Amino- $\alpha$ -amylen, [ $\beta$ -Allyl-äthyl]-amin**  $C_6H_{11}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

**5-Dimethylamino-penten-(1), Dimethyl-[ $\beta$ -allyl-äthyl]-amin, des-Dimethylpiperidin<sup>1)</sup>** (in der Literatur „Dimethylpiperidin“ genannt)  $C_8H_{15}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Destillation von N.N-Dimethylpiperidiniumhydroxyd (A. W. HOFMANN, B. 14, 661; LADENBURG, MUGDAN, BRZOSTOWICZ, A. 279, 353) oder von N.N-Dimethyl- $\alpha$ -methyl-pyrrolidiniumhydroxyd (L., M., BR.). Durch Reduktion von N.N-Dimethyl- $\alpha$ -brom-methyl-pyrrolidiniumbromid oder von N.N-Dimethyl- $\alpha$ -jodmethyl-pyrrolidiniumjodid mit Zinkstaub und Wasser, mit Zink und Schwefelsäure, mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (WILLSTÄTTER, B. 33, 377). — Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. Kp: 118° (A. W. H.; W.).  $D_4^{20}$ : 0,7705 (L., M., BR.);  $D_4^{25}$ : 0,7634 (EIJKMAN, B. 25, 3071). Schwer löslich in Wasser (W.).  $n_D^{20}$ : 1,42167;  $n_D^{25}$ : 1,43118 (E.). Zieht begierig  $CO_2$  an (A. W. H.). — Reduziert in kalter schwefelsaurer Lösung Permanganat sofort (W.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Base entsteht zunächst das Hydrochlorid (A. W. H.; MERLING, A. 264, 315), das bei weiterer Einw. von Chlorwasserstoff bei 130–180° in saures Dimethyl-[ $\delta$ -chlor-n-amyl]-amin und weiter bei 200–210° unter Abspaltung von Methylchlorid in N-Methyl- $\alpha$ -methyl-pyrrolidin übergeht (ME., A. 264, 316, 321; vgl. L., M., BR.). Beim Zusatz von Brom in Eisessig zu einer gekühlten wäßr. Lösung von des-Dimethylpiperidiniumbromid entsteht Dimethyl-[ $\delta$ , $\epsilon$ -dibrom-n-amyl]-ammoniumbromid (W.; vgl. ME., B. 17, 2139), das leicht in N.N-Dimethyl- $\alpha$ -brommethyl-pyrrolidiniumbromid übergeht (W.; vgl. ME., B. 19, 2630). Dieses entsteht direkt durch Einw. von Brom auf des-Dimethylpiperidin in Chloroform (W.); analog entsteht mit Jod N.N-Dimethyl- $\alpha$ -jodmethyl-pyrrolidiniumjodid (W.; vgl. LADENBURG, A. 247, 58). —  $C_8H_{15}N + HCl$ . Krystallmasse (A. W. H.). —  $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln (A. W. H.; L.). — Chloroplatinat. Rote monokline (HJORTDAHL, A. 247, 57) Krystalle (L.).

**Trimethyl-[ $\beta$ -allyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, des-Dimethylpiperidin-hydroxymethylat** („Trimethylpiperidiniumhydroxyd“)  $C_8H_{19}ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus des-Dimethylpiperidin und Methyljodid; es liefert mit  $Ag_2O$  die freie Base (A. W. HOFMANN, B. 14, 663). — Zerfällt bei der Destillation hauptsächlich in Piperilyn (Bd. I, S. 251) und Trimethylamin und daneben in Methylalkohol und des-Dimethylpiperidin. Bei der Destillation mit Eisessig entstehen Essigsäuremethylester und essigsäures des-Dimethylpiperidin. — Jodid  $C_8H_{19}N \cdot I$ . Prismen (aus absol. Alkohol). F: 200°. Wird aus der wäßr. Lösung durch Natronlauge gefällt.

**Methyl-propyl-[ $\beta$ -allyl-äthyl]-amin**  $C_9H_{17}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. In geringer Menge bei der Destillation des N-Methyl-N-propyl-piperidiniumhydroxyds (v. BRAUN, B. 42, 2535). — Nicht rein erhalten.

**Dimethyl-propyl-[ $\beta$ -allyl-äthyl]-ammoniumjodid**  $C_9H_{21}NI = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot I$ . B. Aus Methyl-propyl-[ $\beta$ -allyl-äthyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, B. 42, 2535). — F: 110°. Hygroskopisch.

**Methyl-butyl-[ $\beta$ -allyl-äthyl]-amin**  $C_{10}H_{21}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Destillation des N-Methyl-N-butyl-piperidiniumhydroxyds, neben geringeren Mengen Methylpiperidin (v. BRAUN, B. 42, 2536). — Kp: 183–184°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroplatinat. F: 137°.

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung vgl. WILLSTÄTTER, A. 317, 268.

**Dimethyl-butyl-[ $\beta$ -allyl-äthyl]-ammoniumjodid.**  $C_{11}H_{24}NI = CH_2:CH:CH_2:CH_2:CH_2:N(CH_3)_2(CH_2:CH_2:CH_2:CH_2)I$ . *B.* Aus Methyl-butyl-[ $\beta$ -allyl-äthyl]-amin und  $CH_3I$  (v. B., *B.* 42, 2536). — Sehr hygroskopisch. Schmilzt unterhalb  $100^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Methyl-isoamyl-[ $\beta$ -allyl-äthyl]-amin, des-Methyl-isoamylpiperidin** (in der Literatur als „Methylisoamylpiperidin“ bezeichnet)  $C_{11}H_{23}N = CH_2:CH:CH_2:CH_2:CH_2:N(CH_3):C_5H_{11}$ . Zur Konstitution vgl. auch: LADENBURG, *B.* 16, 2058; ROSER, HOWARD, *B.* 19, 1602. — *B.* Bei der Destillation des N-Methyl-N-isoamyl-piperidiniumhydroxyds (SCHOTTEN, *B.* 15, 422). — Flüssig. Kp:  $190-193^\circ$  (SCH.). Leichter als Wasser und darin wenig löslich (SCH.). — Liefert mit Methyljodid ein krystallinisches Additionsprodukt (SCH.). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch; leicht schmelzbar. —  $2C_{11}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$ . Wird bei  $100^\circ$  weich und schmilzt bei  $140^\circ$ .

**Dimethyl-jodmethyl-[ $\beta$ -allyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_8H_{16}ONI = CH_2:CH:CH_2:CH_2:CH_2:N(CH_3)_2(CH_2)I \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von des-Dimethylpiperidin und Methylenjodid auf  $55^\circ$  (LADENBURG, *B.* 14, 1347). —  $C_8H_{17}IN \cdot I$  („Dimethylpiperidinmethylenjodid“). Prismen. Schmilzt unter heißem Wasser. Leicht löslich in heißem Wasser. Gibt beim Schütteln mit  $Ag_2O$  nur einen Teil des Jods ab. —  $C_8H_{17}IN \cdot Cl + AuCl_3$ . Hellgelbe Krystalle. Löst sich in heißem Wasser unter Abscheidung von Gold. —  $2C_8H_{17}IN \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangerote Nadeln.

3. **3-Amino-2-methyl-buten-(2),  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -methyl- $\beta$ -butylen, [Trimethylvinyl]-amin**  $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C:C(CH_3) \cdot NH_2$ .

**Trimethyl-[trimethylvinyl]-ammoniumhydroxyd, Trimethylneurin**  $C_8H_{16}ON = (CH_3)_2C:C(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethyläthylendibromid und Trimethylamin in Alkohol bei  $100^\circ$  (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* 337, 98). — Chlorid. Physiologisches Verhalten: H. MEYER, *A.* 337, 39; *Ar.* 242, 708. —  $C_8H_{16}N \cdot Cl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln. F:  $193^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (SCH., K.). —  $2C_8H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangefarbene Blättchen. F: ca.  $206^\circ$ . Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (SCH., K.).

4. **Derivate eines Amino-methylbutens  $C_5H_{11}N$  von ungewisser Konstitution.**

**Dimethyl-[ $\beta$ -methyl- $\beta$ -vinyl-äthyl]-amin**  $C_7H_{15}N = CH_2:CH:CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  oder Dimethyl-[ $\beta$ -isopropenyl-äthyl]-amin  $C_7H_{15}N = CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  oder Gemisch beider. *B.* Durch Destillation von  $\beta$ -Methyl-N,N-dimethyl-pyrrolidiniumjodid mit der 4–5-fachen Menge festem Kaliumhydroxyd (EULER, Über eine Synthese und die Konstitution des Isoprens, Habilitationsschrift [Leipzig 1897]; *C.* 1898 I, 247; vgl. *B.* 30, 1990). — Öl. Kp: etwa  $112-115^\circ$ . Reduziert Goldchlorid.

**Jodmethylat**  $C_8H_{16}NI = CH_2:CH:CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2I$  oder  $CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2I$  oder Gemisch beider. *B.* Aus dem Amin  $C_7H_{15}N$  (s. o.) und Methyljodid in Methylalkohol (EULER, Habilitationsschrift, S. 24; *C.* 1898 I, 248; vgl. *B.* 30, 1990). — Äußerst hygroskopische Nadelchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in kaltem absol. Alkohol, daraus durch Äther fällbar. — Gibt bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd Isopren.

5. **Amin  $C_8H_{11}N$  von unbekannter Konstitution aus Fuselölamylen.** Über einen Thioharnstoff  $C_8H_{11}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$  und ein Senföl  $C_8H_9NS = C_6H_5 \cdot N:CS$ , die aus einem aus Fuselölamylen gewonnenen Amin erhalten wurden, vgl. A. W. HORMANN, *B.* 8, 106; 12, 991.

6. Über ein **Plomain**  $C_8H_{11}N$  vgl. Syst. No. 4807.

5. **Amine  $C_8H_{13}N$ .**

1. **5-Amino-hexen-(1),  $\epsilon$ -Amino- $\alpha$ -hexylen, [Methyl-allylomethyl-carbin]-amin**  $C_8H_{15}N = CH_2:CH:CH_2:CH_2:CH(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion des Allylacetoxims mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, STECHELE, *B.* 33, 1474). — *Darst.* Man versetzt die Lösung des Phenylhydrazinderivates von 40 g Allylacetone in 800 ccm 96%igem Alkohol mit 120 g Eisessig und trägt bei  $60-70^\circ$  allmählich 1200 g 2%iges Natriumamalgam ein, indem man ausgeschiedenes Natriumacetat durch Zusatz von etwas warmem Wasser in Lösung bringt; man gießt dann 120 g Eisessig hinzu und trägt nochmals 1200 g Natriumamalgam ein. Aus der heißen, vom Alkohol befreiten Flüssigkeit fällt man die Amine mit Natronlauge; die freien Amine versetzt man mit verd. Schwefelsäure bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion, worauf man das Anilin durch Ausschütteln mit Äther entfernt; das zurückbleibende Sulfat wird mit Natronlauge zerlegt und das Amin mit Dampf destilliert (MERLING, *A.* 264, 324). — Nach Piperidin riechendes Öl. Kp:  $117-118^\circ$ ;  $D_{20}^{25}$ : 0,779 (M.).



Mit Wasser mischbar (M.). — Einw. von Brom: v. B., St. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das auf  $130^\circ$  erhitzte Hydrochlorid entsteht salzsaures 5-Chlor-2-amino-hexan (M.). — Salzsäures und bromwasserstoffsäures Salz. Zerfließliche Krystallmassen (M.).  
 $2 C_6 H_{13} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. Löslich in kaltem Wasser (M.).

**5-Dimethylamino-hexen-(1), Dimethyl-[methyl-allylomethyl-carbin]-amin**  $C_8 H_{17} N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von scharf getrocknetem Trimethyl-[methyl-allylomethyl-carbin]-ammoniumchlorid (MERLING, A. 264, 326). — Öl von betäubendem Geruch. Kp:  $138-140^\circ$ ;  $D^{15}_4$ : 0,780 (M.);  $D^{15}_D$ : 0,7834 (EIJKMAN, B. 25, 3072). Unlöslich in Wasser (M.).  $n^{20}_D$ : 1,43093;  $n^{20}_B$ : 1,44027 (E.). — Chloraurat. Gelbe Krystalle (M.). —  $2 C_8 H_{17} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Warzen. Leicht löslich (M.).

Trimethyl-[methyl-allylomethyl-carbin]-ammoniumhydroxyd  $C_8 H_{21} ON = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus 5-Amino-hexen-(1), Methyljodid und Methylalkoh. Kalilauge; es liefert mit Silberoxyd die freie Base (MERLING, A. 264, 325, 348). — Zerfällt bei  $160^\circ$  in Trimethylamin, Diallyl und Isodiallyl (Bd. I, S. 254). — Jodid  $C_8 H_{20} N \cdot I$ . Prismen (aus Alkohol). F:  $199-200^\circ$ .

Schwefigsäure-[methyl-allylomethyl-carbin]-imid, Thionyl-[methyl-allylomethyl-carbin]-amin  $C_8 H_{17} ONS = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N : SO$ . B. Man versetzt eine äther. Lösung von 3 Mol.-Gew. 5-Amino-hexen-(1) mit 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid (MICHAELIS, JACOBI, B. 26, 2159). — Süßlich aromatisch riechendes Öl. Kp:  $156-158^\circ$ .  $D^{15}_4$ : 0,9986.

**2. 6-Amino-hexen-(1),  $\zeta$ -Amino- $\alpha$ -hexylen, [ $\delta$ -Vinyl-butyl]-amin**  $C_6 H_{13} N = CH_2 : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

**6-Dimethylamino-hexen-(1), Dimethyl- $[\delta$ -vinyl-butyl]-amin**  $C_8 H_{17} N = CH_2 : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von N,N-Dimethyl- $\alpha$ -pipecoliniumhydroxyd auf  $140^\circ$  (MERLING, A. 264, 337). — Öl; riecht nach Piperidin. Kp:  $143-143,5^\circ$  (M.).  $D^{15}_4$ : 0,767 (M.);  $D^{15}_D$ : 0,7730 (EIJKMAN, B. 25, 3072). Mit Wasser nicht mischbar (M.).  $n^{20}_D$ : 1,42797;  $n^{15}_D$ : 1,43758 (E.). — Das salzsaure Salz absorbiert bei  $160-180^\circ$  1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff unter Bildung von salzsaurem 5-Chlor-1-dimethylamino-hexan (M.).

Trimethyl- $[\delta$ -vinyl-butyl]-ammoniumhydroxyd  $C_8 H_{21} ON = CH_2 : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus 6-Dimethylamino-hexen-(1) und Methyljodid in Methylalkohol; es liefert mit Silberoxyd die freie Base (MERLING, A. 264, 342). — Zerfällt bei  $150^\circ$  in Trimethylamin, Diallyl und Isodiallyl (Bd. I, S. 254). — Jodid  $C_8 H_{20} N \cdot I$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). F:  $126-129^\circ$ .

**3. 5-Amino-hexen-(2),  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ -hexylen, [ $\alpha$ -Crotyl-äthyl]-amin**  $C_6 H_{13} N = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ .

**5-Dimethylamino-hexen-(2), Dimethyl- $[\alpha$ -crotyl-äthyl]-amin, des-Tetramethylpyrrolidin** (in der Literatur als „Tetramethylpyrrolidin bezeichnet)  $C_8 H_{17} N = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man destilliert eine Lösung von N,N- $\alpha,\alpha'$ -Tetramethylpyrrolidinumjodid in wenig Wasser mit viel festem Kaliumhydroxyd (TAFEL, NEUGEBAUER, B. 23, 1549). — Flüssigkeit. Kp: ca.  $130^\circ$ . Schwer löslich in Wasser.

Trimethyl- $[\alpha$ -crotyl-äthyl]-ammoniumjodid, des-Tetramethylpyrrolidin-jodmethylyat  $C_8 H_{20} NI = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot I$ . B. Aus 5-Dimethylamino-hexen-(2) und Methyljodid (TAFEL, NEUGEBAUER, B. 23, 1550). — F:  $187^\circ$ .

**4. 4-Amino-2-methyl-penten-(2),  $\delta$ -Amino- $\beta$ -methyl- $\beta$ -amylen, [ $\alpha,\gamma,\gamma$ -Trimethyl-allyl]-amin**  $C_6 H_{13} N = (CH_3)_2 C : CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ .

**4-Dimethylamino-2-methyl-penten-(2) (P), Dimethyl- $[\alpha,\gamma,\gamma$ -trimethyl-allyl]-amin (P)**  $C_8 H_{17} N = (CH_3)_2 C : CH \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$  (?). Zur Konstitution vgl. KOHN, MORGENSTERN, M. 26, 531. — B. Aus dem Jodmethylyat des N- $\alpha,\alpha'$ -Tetramethyl-trimethylenimins  $(CH_3)_2 C = N(CH_3)_2 \cdot I$

$H_2 C = CH \cdot CH_2$ , durch Umsetzung mit  $Ag_2 O$  und Destillation der erhaltenen Ammoniumbase mit konz. Kalilauge (KOHN, A. 351, 146). — Flüssig. Kp<sub>760</sub>:  $136-139^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser (K.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_8 H_{17} N + HCl + AuCl_3$ . Voluminöse Fällung; schwer löslich in kaltem Wasser (K.). —  $2 C_8 H_{17} N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Kryställchen (K.).

Trimethyl- $[\alpha,\gamma,\gamma$ -trimethyl-allyl]-ammoniumhydroxyd (P)  $C_8 H_{21} ON = (CH_3)_2 C : CH \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$  (?). B. Das Jodid entsteht aus 4-Dimethylamino-2-methyl-penten-(2) (?) und Methyljodid in Äther; es gibt mit Silberoxyd die freie Base (KOHN, A. 351, 147). — Liefert bei der Destillation 2-Methyl-pentadien-(2,4) (KOHN, MORGENSTERN,

**M. 28**, 580) und Trimethylamin (K.). —  $C_6H_{20}N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelber Niederschlag (K.). —  $2C_6H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$ . Säulen und Nadeln (aus Wasser) (K.).

**Dimethyl-äthyl-[ $\alpha,\gamma$ -trimethyl-allyl]-ammoniumhydroxyd (?)**  $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3(C_2H_5) \cdot OH$  (?). **B.** Das Jodid entsteht aus 4-Dimethylamino-2-methyl-penten-(2) (?) und Äthyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbad (KOH, A. 351, 148). —  $C_{10}H_{22}N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelber Niederschlag. —  $2C_{10}H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$ . Nadeln.

**5. 1-Amino-2-methyl-penten-(4),  $\epsilon$ -Amino- $\delta$ -methyl- $\alpha$ -amylen, [ $\beta$ -Allyl-propyl]-amin**  $C_6H_{13}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

**1-Dimethylamino-2-methyl-penten-(4), Dimethyl-[ $\beta$ -allyl-propyl]-amin**  $C_8H_{17}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . **B.** Bei der Destillation von N,N-Dimethyl- $\beta$ -pipercoliniumhydroxyd (JACOBI, MERLING, A. 278, 7). — Piperidinartig riechendes Öl. Kp: 129° bis 130°. D<sup>20</sup>: 0,767. Mit Wasser nicht mischbar. — Beim Einleiten von HCl in das geschmolzene salzsaure Salz entsteht salzsaures 4-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-pentan. — Salzsaures Salz. Krystallmasse.

**6. 2-Amino-2-methyl-penten-(4),  $\delta$ -Amino- $\delta$ -methyl- $\alpha$ -amylen, [Dimethyl-allyl-carbin]-amin**  $C_6H_{13}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ .

**2-Dimethylamino-2-methyl-penten-(4), Dimethyl-[dimethyl-allyl-carbin]-amin**  $C_8H_{17}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$ . **B.** Man erhitzt Dimethyldiacetonalkamin  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$  mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 95–100° und destilliert das Reaktionsprodukt mit 50%iger Kalilauge (KOH, SCHLEGL, M. 28, 523). — Flüssigkeit von durchdringendem Amingeruch. Kp: 138–140°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, M. 28, 1065. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Kryställchen. Zersetzt sich bei 176° (K., SCH.).

**Trimethyl-[dimethyl-allyl-carbin]-ammoniumhydroxyd**  $C_9H_{21}ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . **B.** Das Jodid entsteht aus 2-Dimethylamino-2-methyl-penten-(4) und Methyljodid (KOH, SCHLEGL, M. 28, 525). — Die aus dem Jodid mit  $Ag_2O$  erhaltene Ammoniumbase gibt bei der trocknen Destillation 2-Methyl-pentadien-(2,4) und Trimethylamin. — Chloraurat. Gelber Niederschlag. Wird durch heißes Wasser zersetzt. —  $2C_9H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$ . Rötlichgelbe Nadelchen. Zersetzt sich bei 177°.

**2-Methyläthylamino-2-methyl-penten-(4), Methyl-äthyl-[dimethyl-allyl-carbin]-amin**  $C_9H_{19}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$ . **B.** Durch Destillation des aus  $(CH_3)_2C \text{ — } N(CH_3)(C_2H_5)I$  dem Jodmethylat des N-Äthyl- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -trimethyl-trimethylenimins



mit  $Ag_2O$  entstehenden Ammoniumhydroxyds mit festem Kaliumhydroxyd (KOH, MORGENSTERN, M. 28, 489). Durch Destillation des aus Methyläthylacetonalkamin  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$  und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 100° entstehenden 4-Brom-2-methyläthylamino-2-methyl-pentans mit 33%iger Kalilauge (K., M.). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 154–156°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus Wasser). F: 159–160°; zersetzt sich bei 163°. Leicht löslich in Wasser.

**Dimethyl-äthyl-[dimethyl-allyl-carbin]-ammoniumhydroxyd**  $C_{10}H_{23}ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . **B.** Das Jodid entsteht aus 2-Methyläthylamino-2-methyl-penten-(4) und  $CH_3I$  (K., M., M. 28, 491). — Die aus dem Jodid in wäbr. Lösung mit  $Ag_2O$  erhaltene Ammoniumbase gibt bei der Destillation Dimethyläthylamin und 2-Methyl-pentadien-(2,4). —  $C_{10}H_{22}N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Flocken. —  $2C_{10}H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$ . Prismen (aus Wasser). Sintert bei 154°, schmilzt bei 155–156° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser.

**7. 3-Amino-2,2-dimethyl-buten-(3),  $\beta$ -Amino- $\gamma,\gamma$ -dimethyl- $\alpha$ -butylen, [ $\alpha$ -tert.-Butyl-vinyl]-amin**  $C_6H_{13}N = (CH_3)_3C \cdot C(:CH_2) \cdot NH_2$ .

**Salpetersäure-methyl-[ $\alpha$ -tert.-butyl-vinyl]-amid, N-Nitro-methyl-[ $\alpha$ -tert.-butyl-vinyl]-amin, Methyl-[ $\alpha$ -tert.-butyl-vinyl]-nitramin**  $C_7H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(:CH_2) \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ . **B.** Aus Pinakolinnitrimin (Bd. I, S. 695) beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methylalkohol (SCHOLL, A. 338, 28). — Krystalle (aus Ligroin). F: 39°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

**Äthyl-[ $\alpha$ -tert.-butyl-vinyl]-nitramin**  $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(:CH_2) \cdot N(C_2H_5) \cdot NO_2$ . **B.** Aus Pinakolinnitrimin (Bd. I, S. 695), Äthyljodid, Kaliumhydroxyd und Methylalkohol in der Wärme (SCHOLL, A. 338, 31). — Ölige Flüssigkeit.

Isopropyl-[ $\alpha$ -tert.-butyl-vinyl]-nitramin  $C_9H_{19}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(:CH_3) \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot NO_2$ . Öl von eigentümlichem Geruch (SCH.).

Butyl-[ $\alpha$ -tert.-butyl-vinyl]-nitramin  $C_{12}H_{25}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(:CH_3) \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NO_2$ . Öl von stechendem Geruch (SCH.).

sek.-Butyl-[ $\alpha$ -tert.-butyl-vinyl]-nitramin  $C_{10}H_{21}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(:CH_3) \cdot N[CH(CH_3) \cdot C_2H_5] \cdot NO_2$ . Öl (SCH.).

$\beta$ -[N-Nitro-acetyl-amino]- $\gamma$ , $\gamma$ -dimethyl- $\alpha$ -butylen  $C_8H_{17}O_2N_2 = (CH_3)_2C \cdot C(:CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NO_2$ . B. Aus dem Natriumsalz des Pinakolinnitrimins und Acetylchlorid in absol. Äther beim Erhitzen (SCH., A. 338, 34). — Gelbliches Öl von süßlichem Geruch.

6. 2-Amino-3-methyl-hexen-(5),  $\epsilon$ -Amino- $\delta$ -methyl- $\alpha$ -hexylen  $C_7H_{15}N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Aus 3-Methyl-hexen-(5)-on-(2)-Phenylhydrazon, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Eisessig, wie bei 5-Amino-hexen-(1) (s. S. 223) (JACOBI, MEHLING, A. 278, 12). — Piperidinartig riechendes Öl. Kp: 133–136°.  $D_4^{25}$ : 0,793. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht salzsaures 5-Chlor-2-amino-3-methyl-hexan. —  $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$  (über  $H_2SO_4$ ). Orangefarbene Blätter. F: 157–158° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

## 7. Amino $C_8H_{17}N$ .

1. 6-Amino-2-methyl-hepten-(2),  $\zeta$ -Amino- $\beta$ -methyl- $\beta$ -heptylen, [ $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -isopropyliden-butyl]-amin  $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion des Oxims des 2-Methyl-hepten-(2)-ons-(6) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, A. 309, 25). — Flüssig. Kp: 166–167°.  $D_4^{25}$ : 0,7975.  $n_D^{25}$ : 1,44607. — Beim Sättigen der äther. Lösung der Base mit Chlorwasserstoff entsteht salzsaures 2- oder 3-Chlor-6-amino-2-methyl-heptan (W.; vgl. W., RHOUSSOPOULOS, C. 1903 II, 1324; B. 38, 2805). —  $C_8H_{17}N + HCl$ . Zerfließlich (W.). — Oxalat  $2C_8H_{17}N + C_2H_2O_4$ . F: 203° (W.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroplatinat. F: 165° (W.).

N-[ $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -isopropyliden-butyl]-harnstoff  $C_8H_{19}ON_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle. F: 118° (WALLACH, A. 309, 27).

2. 3-Amino-2-methyl-hepten-(5) (?),  $\epsilon$ -Amino- $\zeta$ -methyl- $\beta$ -heptylen (?), [Isopropyl-crotyl-carbin]-amin (?)  $C_8H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3) \cdot NH_2$  (?). B. Aus 2-Methyl-hepten-(5)-oxim-(3) (?) (Bd. I, S. 744, Z. 1 v. o.) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (WALLACH, H. MEYER, MITTELSTENSCHIED, A. 319, 114; vgl. W., B. 38, 2804). — Kp: 156–158° (W., ME., MI.). — Oxalat. F: 153–155° (W., ME., MI.). — Chloroplatinat. F: 146–147° (W., ME., MI.).

N-[Isopropyl-crotyl-carbin]-harnstoff (?)  $C_8H_{19}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (?). F: 123° (WALLACH, H. MEYER, MITTELSTENSCHIED, A. 319, 114).

### 3. Derivate von Aminomethylheptenen von unbekannter Struktur.

Amin  $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH : CH \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3 \cdot CH : CH_2) \cdot N(CH_3)_2$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man behandelt das N- $\alpha$ -Dimethyl- $\alpha$ -isobutyl-trimethylenimin  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CH_3$  mit Methyljodid, schüttelt die wäßr. Lösung des erhaltenen Jodids mit  $Ag_2O$  und destilliert die Ammoniumbase mit 50%iger Kalilauge (KOH, GIACONI, M. 28, 474). — Flüssigkeit von intensivem Amingeruch. Kp: 168–171°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystallinisch. F: 135–138°.

Chlormethylat  $C_{11}H_{24}NCl = C_8H_{17}N(CH_3)_2Cl$ . B. Man behandelt das Amin  $C_8H_{17}N$  (s. o.) unter Kühlung mit  $CH_2I$  und führt das entstandene Jodmethylat durch  $AgCl$  in das Chlormethylat über (K., G., M. 28, 475). —  $C_{11}H_{24}N \cdot Cl + AuCl_3$ . Hellgelber Niederschlag. F: 75–80°. —  $2C_{11}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$ . Blaßrote Kryställchen. Zersetzt sich bei 155–156°.

des-Dimethylkopellidin (in der Literatur „Dimethylkopellidin“ genannt)  $C_{10}H_{21}N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  oder  $CH_2 : CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  oder  $CH_2 : CH_2 : C(:CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Bei der Destillation von N.N-Dimethyl-kopellidiniumhydroxyd  $C_8H_9 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (Syst. No. 3044)

(DÜRRKOPF, A. 247, 94). — Flüssig. Kp: 171–173°.  $D_4^{25}$ : 0,7816. Wenig löslich in Wasser. Riecht nach Trimethylamin. —  $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$  (bei 90°). Orangegelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. **5-Amino-2.5-dimethyl-hexen-(2),  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ , $\epsilon$ -dimethyl- $\beta$ -hexylen**  $C_7H_{15}N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Man destilliert  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Tetramethyl-pyrrolidin- $\beta$ -carbonsäure bei 240–250°, löst das im Destillat befindliche carbamidsaure Salz in wenig Wasser und zerlegt es durch Eintragen von Kaliumhydroxyd (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, B. 36, 3365). — Unangenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 150° (korr.). In jedem Verhältnis mischbar mit organischen Solvenzien, löslich in Wasser unter Erwärmung. — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht Aceton. Mit salpetriger Säure bildet sich unter Entwicklung von Stickstoff teilweise polymerisiertes Diisocrotyl. Vereinigt sich mit trockenem Chlorwasserstoff zu salzsaurem 4- oder 5-Chlor-2-amino-2.5-dimethyl-hexan. Lagert Brom in saurer Lösung an unter Bildung von 4.5-Dibrom-2-amino-2.5-dimethyl-hexan. —  $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote prismatische Krystalle. F: 172°.

5. **Methylamino-2.5-dimethyl-hexen-(2)**  $C_7H_{15}N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von N- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Pentamethyl-pyrrolidin- $\beta$ -carbonsäure auf 250° bis 280°, neben N- $\alpha',\alpha'$ -Trimethyl- $\beta$ -isopropyliden- $\alpha$ -pyrrolidon; man löst das Destillat in Wasser und scheidet die Amine durch Kaliumhydroxyd ab (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, B. 36, 3369). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 167–168°. — Nimmt Brom unter Bildung eines Perbromids auf, das beim Erwärmen in das in Wasser schwer lösliche Dibromid übergeht. Mit salpetriger Säure entsteht ein gelbes öliges Nitrosamin. — Die Salze sind meist leicht löslich, das Caramat auch in Äther. —  $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe salmiakähnliche Krystalle. F: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

#### 5. Derivate von Aminen $C_8H_{17}N$ von unbekannter Konstitution.

Über Amine  $C_{10}H_{21}N = C_8H_{15}N(CH_2)_2$ , welche sich von Aminen  $C_8H_{17}N$  von ungewisser Konstitution ableiten, vgl. bei 2.3.3- oder 2.2.6-Trimethyl-piperidin, Syst. No. 3044.

### 8. Amine $C_9H_{19}N$ .

1. **4'-Amino-4-äthyl-hepten-(1)**  $C_9H_{19}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ .

6-Chlor-4'-amino-4-äthyl-hepten-(1)  $C_9H_{18}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von HCl in 4'-Amino-4-äthyl-heptadien-(1.6) (JACOBI, MÖRLING, A. 278, 16). — Durchdringend riechendes Öl. — Geht in der Kälte allmählich, rasch in der Wärme in salzsaures 2.5-Dimethyl-3-allyl-pyrrolidin über. —  $2C_9H_{19}NCl + 2HCl + PtCl_4$ . Blaßgelber Niederschlag. F: 158–159° (Zers.).

2. **6-Amino-2-methyl-3-methylen-heptan,  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ -isopropyl- $\alpha$ -hexylen**  $C_9H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Bei Reduktion von Thujaketonoxim (Bd. I, S. 745) in alkoh. Lösung (WALLACH, A. 309, 23). —  $Kp_m$ : 78–79°.

Harnstoff aus 6-Amino-2-methyl-3-methylen-heptan  $C_{10}H_{21}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 104–105° (WALLACH, A. 309, 23).

### 9. 8-Amino-2.6-dimethyl-octen-(2), $\delta$ -Amino- $\beta$ , $\zeta$ -dimethyl- $\beta$ -octylen

$C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

a) **Rhodinamin**  $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Man setzt eine Lösung von Geraniumsäurenitril (Bd. II, S. 492) in der 5-fachen Menge absol. Alkohol tropfenweise zu 8 At.-Gew. Natrium (BOUVEAULT, Bl. [3] 29, 1047). — Flüssigkeit von teils fischartigem, teils schwach rosenähnlichem Geruch.  $Kp_{11}$ : 105°. D<sub>4</sub>: 0,839. — Geht, wenn die äther. Lösung über KOH getrocknet wird, unter Wasseraufnahme in die Verbindung  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  über. — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Oxalsäure-bis-rhodinamid  $C_{22}H_{40}O_8N_2 = [(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO]_2$ . B. Aus Rhodinamin und Oxalsäurediäthylester (BOUVEAULT, Bl. [3] 29, 1048). — Krystalle (aus Petroläther). F: 96°.

b) **Menthonylamin**  $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (?). Zur Konstitution vgl. WALLACH, A. 296, 129. — B. Neben wenig Oxydihydromenthonylamin  $C_{10}H_{21}ON$  bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in ein Gemisch aus 50 g Menthonitril (Bd. II, S. 456) und 250 g absol. Alkohol. Man destilliert im Dampfstrom, gibt zum Destillat 35 g krystallisierte Oxalsäure und dampft ein; es krystallisiert zunächst saures oxalsaures Menthonylamin (W., A. 278, 312). — Flüssig. Kp: 207–208°. D<sub>20</sub>: 0,8075.  $n_D$ : 1,45. —  $C_{10}H_{21}N + HCl$ . Krystalle. — Saures Oxalat  $C_{10}H_{21}N + C_2H_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Schwer lösliche Blättchen. —  $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Schwer löslich in Wasser.

**Oxalsäure-bis-menthonylamid, N,N'-Dimenthonyl-oxamid**  $C_{23}H_{40}O_2N_2 = [(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO -]_2$ . (?) *B.* Aus Menthonylamin und Oxalsäurediäthylester (WALLACH, *A.* 278, 314). — F: 82–83°. Ungemein löslich in Alkohol.

**10. 11-Amino-undecen-(1),  $\lambda$ -Amino- $\alpha$ -undecylen, Undecenylamin**  $C_{11}H_{21}N = CH_2 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion des  $\alpha, \kappa$ -Undecylensäurenitrils in alkoh. Lösung mit Natrium (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* 33, 3581). — Flüssig. Kp: 238–240°.  $K_{P_{11}}$ : 123°.

**N,N'-Diundecenyl-thioharnstoff**  $C_{23}H_{44}N_2S = (CH_2 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$ . *B.* Aus Undecenylamin und  $CS_2$  (K., T., *B.* 33, 3582). — Blättchen. F: 50,5°.

**11. 1-Amino-octadecen-(9),  $\alpha$ -Amino- $\iota$ -octadecylen, Octadecenylamin, Elaidinamin**  $C_{18}H_{37}N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von Elaidinsäurenitril mit Natrium in Alkohol (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* 33, 3583). — F: 25°. Kp: 338–340°. Zieht an der Luft  $CO_2$  an. —  $C_{18}H_{37}N + HCl$ . Schuppen. F: 185° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. —  $2C_{18}H_{37}N + 2HCl + PtCl_4$ . Schuppen (aus Alkohol).

**N,N'-Di-octadecenyl-thioharnstoff, N,N'-Di-elaidin-thioharnstoff**  $C_{37}H_{74}N_2S = (CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$ . *B.* Aus Elaidinamin und  $CS_2$  in Alkohol (K., T., *B.* 33, 3584). — Blättchen. F: 73°.

**12. 22-Amino-dokosen-(9), Dokosenylamin, Brassidinamin**  $C_{22}H_{45}N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus Brassidinsäurenitril durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* 33, 3585). — F: 45–46°.  $K_{P_{11}}$ : 250°. Schwer löslich in Äther. —  $C_{22}H_{45}N + HCl$ . Blättchen. F: 130°. —  $2C_{22}H_{45}N + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus Alkohol).

### 3. Monoamine $C_n H_{2n-1} N$ .

**1. Amino-äthin, Amino-acetylen, Acetylenylamin**  $C_2H_3N = CH:C \cdot NH_2$ .

**Trimethylacetylenylammoniumhydroxyd**  $C_5H_{11}ON = CH:C \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethyl- $[\beta$ -brom-vinyl]-ammoniumbromid  $CHBr:CH \cdot N(CH_3)_3$  Br und alkoholischem Kali (BODE, *A.* 267, 286). — Physiologische Wirkung: H. MEYER, *Ar.* 242, 706. — Salze.  $C_5H_{10}N \cdot Cl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln. F: 245°. Schwer löslich in kaltem Wasser (*B.*). —  $2C_5H_{10}N \cdot Cl + PtCl_4$  (bei 100°). Orangefarbene Krystalle. F: 218°. Leicht löslich in Wasser (*B.*).

**2. 3-Amino-propin,  $\gamma$ -Amino-allylen, Propargylamin**  $C_3H_5N = CH:C \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Bei  $\frac{5}{4}$ -stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $\beta, \gamma$ -Dibrom-propylamin mit 4 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat auf 100° im geschlossenen Rohr (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3080). — Fällt ammoniakalische Silberlösung. Wird von Mineralsäuren zersetzt. —  $C_3H_5N + HCl$ . Blätter (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig. —  $C_3H_5N + HBr$ . Blätter. F: 171°. Unbeständig. —  $C_3H_5N + HI$ . *B.* Wurde einmal aus Propargylamin und Äthyljodid in Alkohol erhalten (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3040). Blätter. F: 205°. — Saures Oxalat  $C_3H_5N + C_2H_2O_4$ . Nadeln. Tafeln (aus Wasser). F: 143°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523. Über Verbindungen, welche vielleicht als Ammoniumderivate des Propargylamins  $CH:C \cdot CH_2 \cdot NR_2 \cdot OH$  aufzufassen sind, vgl. S. 150, 151.

**Methylpropargylamin**  $C_4H_7N = CH:C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Das jodwasserstoffsaurer Salz entsteht aus Propargylamin mit  $CH_3I$  und Alkohol (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3038). — Flüssig. —  $C_4H_7N + HI$ . Nadeln. F: 83°. — Saures Oxalat  $C_4H_7N + C_2H_2O_4$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in Alkohol.

**Isobutylpropargylamin**  $C_7H_{13}N = CH:C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Man trägt unter Kühlung 50 g  $[\beta, \gamma$ -Dibrom-propyl]-isobutyl-ammoniumbromid in eine Lösung von 13 g Natrium in 150 g absol. Alkohol und erhitzt dann  $1\frac{1}{4}$  Stunde lang auf 100° (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3045). — Flüssig. Kp: 134–136°. Mischbar mit Wasser. —  $C_7H_{13}N + HCl$ . Blätter. F: 148°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Saures Oxalat  $C_7H_{13}N + C_2H_2O_4$ . Nadeln oder Blättchen. F: 210°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser. —  $2C_7H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ . Rote Krystallkörner. F: 172°.

**Isoamylpropargylamin**  $C_8H_{15}N = CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_4H_9$ . *B.* Beim Erhitzen von [ $\beta, \gamma$ -Dibrom-propyl]-isoamyl-ammoniumbromid mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat im Druckrohr (PAAL, HERMANN, *B.* **22**, 3077, 3084). — Flüssig. —  $C_8H_{15}N + HBr$ . Perlmutterglänzende Blätter. *F.*: 186°. — Saures Oxalat  $C_8H_{15}N + C_2H_2O_4 + H_2O$ . Nadeln. *F.*: 204°.

**N-Propargyl-dithiocarbamidsäure**  $C_4H_5NS_2 = CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ . *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Propargylamin mit Schwefelkohlenstoff (PAAL, HEUFEL, *B.* **24**, 3041). — Nadeln (aus verd. Alkohol); Blättchen (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin.

**Propargylisothiocyanat, Propargylsenföhl**  $C_4H_3NS = CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot N : CS$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. III, S. 178.

### 3. Derivat eines Aminopentadiens $C_5H_9N$ von unsicherer Struktur.

**1-Dimethylamino-pentadien-(1.4) (?)**, Dimethylpiperidein  $C_7H_{13}N = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C \cdot N(CH_3)_2$  (?). *B.* Durch Destillation der wäßr. Lösung des N,N-Dimethyl- $\alpha$ -methylenpyrrolidiniumhydroxyds (WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 374; vgl.: LADENBURG, *A.* **247**, 59; MERLING, *B.* **17**, 2142). — Flüssig. *Kp.*: 137—140° (L.), 137—142° (M.). Fast unlöslich in Wasser (M.; W.).

**Jodmethylat**  $C_8H_{16}NI = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot N(CH_3)_3I$  (?). *B.* Dimethylpiperidein verbindet sich explosionsartig mit Methyljodid (LADENBURG, *A.* **247**, 60; MERLING, *B.* **17**, 2142). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M.). — Zerfällt bei der Destillation über Natronkalk in Trimethylamin, Pirylen  $C_5H_6$  (Bd. I, S. 263) und HI (L.).

**4. 4<sup>1</sup>-Amino-4-methyl-heptadien-(1.6), [ $\beta, \beta$ -Diallyl-äthyl]-amin**  $C_8H_{15}N = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eintragen von 1,1 Mol.-Gew. Natrium in die siedende Lösung von 10 g Diallylacetonitril in Alkohol (OBERREIT, *B.* **29**, 2006). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. *Kp.*: 167°. — Das Nitrit zerfällt gegen 80° in  $\beta, \beta$ -Diallyl-äthylalkohol und Stickstoff. —  $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber Niederschlag.

**5. 4<sup>1</sup>-Amino-4-äthyl-heptadien-(1.6)**  $C_9H_{17}N = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion von asymm. Diallylaceton-Phenylhydrazon, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Essigsäure (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 15). — Piperidinartig riechendes Öl. *Kp.*: 174—176°. *D*<sub>15</sub>: 0,826. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff entsteht salzsaures 6-Chlor-4<sup>1</sup>-amino-4-äthyl-hepten-(1). —  $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$  (über  $H_2SO_4$ ). Orange Nadeln. *F.*: 159—160° (Zers.).

**6. 1-Amino-hexadecin-(1), Amino-n-tetradecyl-acetylen**  $C_{18}H_{31}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C : C \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. I, S. 262) (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* **33**, 3587). — *F.*: 41—42°. *Kp*<sub>15</sub>: ca. 195°. —  $2C_{18}H_{31}N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Flocken.

## B. Diamine.

(Zweiwertige Amine.)

### 1. Diamine $C_n H_{2n+4} N_2$ .

**Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten:** KAUFLE, *Ch. Z.* **25**, 133; BIACH, *Ph. Ch.* **50**, 45. **Siedepunkts-Regelmäßigkeiten:** HENRY, *C.* **1901** I, 367; *R.* **20**, 1.

**Systematische Untersuchungen** über die Einw. von Nitrosylchlorid, sowie von Königswasser: SSOLONINA, *Ж.* **30**, 606, 822; *C.* **1899** I, 25, 254.

Zur physiologischen Wirkung vgl.: POHL, *A. Pth.* **41**, 97; ČZAPEK, *B. Ph. P.* **2**, 565.

Über Abscheidung und Nachweis vgl.: V. UDRÁNSZKY, BAUMANN, *B.* **21**, 2745; LOEWY, NEUBERG, *H.* **43**, 355; s. auch BOLLAND, *M.* **29**, 977. Bestimmung und Unterscheidung von Monoaminen durch thermochemische Messungen und Titration mit zwei Indicatoren: BERTHELOT, *C. r.* **129**, 694.

1. Diaminomethan, Methylendiamin  $CH_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Wurde nur in wäbr. Lösung durch Einw. von konz. Kalilauge auf Methyl-bis-trichloroacetamid (Bd. II, S. 211) bei 0° erhalten und als Dibenzoylverbindung  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 916) nachgewiesen (vgl. EINHORN, MAURMAYER, A. 343, 307).

N-Alkyl-Derivate des Methylendiamins sind bei den einzelnen Aminen als Form-aldehydderivate eingeordnet, z. B. N.N.N'.N'-Tetramethyl-methylendiamin  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  bei Derivaten des Methylamins, S. 54.

N-Acyl-Derivate des Methylendiamins sind bei den einzelnen Säureamiden als Form-aldehyd-Derivate eingeordnet, z. B. Diacetyl-methylendiamin  $CH_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$  bei Derivaten des Acetamids, Bd. II, S. 179; desgleichen siehe Methylendurethan  $CH_2(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  Bd. III, S. 24, usw.

2. 1.2-Diamino-äthan,  $\alpha,\beta$ -Diamino-äthan, Äthylendiamin  $C_2H_8N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Äthylenchlorid oder Äthylbromid mit alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 100° (CLOEZ, J. 1853, 468; A. W. HOFMANN, Proc. Royal Soc. London 9, 153; 10, 224; C. r. 46, 256; 49, 781; J. 1856, 343; 1859, 384; B. 23, 3711) oder bei längerem Stehenlassen von Äthylbromid mit alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (A. W. H., J. 1859, 385; GALEWSKY, B. 23, 1066). Beim Verseifen des durch Erhitzen von Äthylbromid mit Phthalimidkalkium neben  $[\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) entstehenden Äthylendiphtalimids (Syst. No. 3218) mit rauchender Salzsäure bei 200° (GABRIEL, B. 20, 2226). Aus Chloräthyl und alkoh. Ammoniak beim Erhitzen auf 150° (ENGEL, Bl. [2] 48, 96). — Bei der Einw. von Zinnchlorür in Salzsäure auf 1.2-Bis-triazo-äthan (Bd. I, S. 103) in Alkohol (FORSTER, FIEBZ, Soc. 93, 1072). Beim Behandeln von Dicyan (Bd. II, S. 549) mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, Soc. 17, 363; A. Spl. 3, 372; J. 1864, 412; vgl. dagegen ZETTEL, M. 14, 230). — Aus Glycinkupfer durch Elektrolise in wäbr. Lösung (LILIENTHAL, D. R. P. 147943; C. 1904 I, 133). Beim trocknen Erhitzen von  $\alpha,\beta$ -Diamino-propionsäure (NEUBERG, NEIMANN, H. 45, 120). Durch Erhitzen von Succinazid (Bd. II, S. 617—618) mit Alkohol und Spaltung des gebildeten Äthylendurethans mit konz. Salzsäure bei 120° (CURTIUS, J. pr. [2] 52, 222).

Darst. Man erhitzt in geschlossenen Röhren 42 g Äthylenchlorid mit 510 ccm wäbr. 33%igem Ammoniak 5 Stdn. lang auf 115—120°, dampft dann den Röhreninhalt bis zur beginnenden Krystallisation ein und fällt mit dem 3-fachen Vol. absol. Alkohols; das ausgeschiedene Salz wird mit Alkohol gewaschen und durch Destillation mit gepulvertem Ätznatron zerlegt (KRAUT, RHOUSSOPOULOS, F. MEYER, A. 212, 254; vgl. A. W. HOFMANN, B. 4, 666; SEELIG, B. 23, 2972).

Äthylendiamin riecht schwach ammoniakalisch und schmeckt ätzend (CLOEZ, J. 1853, 468). Wasserfreies Äthylendiamin, durch Entwässern des Hydrats (s. u.) gewonnen, erstarrt im Kältegemisch, schmilzt bei +8,5° und siedet bei 116,5° (KRAUT, RHOUSSOPOULOS, MEYER, A. 212, 255).  $D^{25}_4$ : 0,902 (KR., RH., ME.);  $D^{25}_D$ : 0,8919 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214).  $n^{25}_D$ : 1,45113;  $n^{25}_D$ : 1,45400;  $n^{25}_D$ : 1,46624 (BRÜHL). — Äthylendiamin wird bei der Abscheidung aus wäbr. Lösung als Hydrat  $C_2H_8N_2 + H_2O$  erhalten (A. W. HOFMANN, J. 1858, 343), welches im Kältegemisch zur Krystallmasse erstarrt, bei +10° schmilzt und bei 118° siedet (KR., RH., ME.). Es zeigt das spez. Gew.  $D^{25}_4$ : 0,970 (KR., RH., ME.),  $D^{25}_D$ : 0,9634 (BRÜHL), das Brechungsvermögen:  $n^{25}_D$ : 1,44732;  $n^{25}_D$ : 1,44997;  $n^{25}_D$ : 1,46148 (BRÜHL). Das Hydrat ist in Dampfform zu Äthylendiamin und Wasser dissoziiert (vgl. CLOEZ, J. 1853, 345; A. W. H., J. 1859, 386). Es verliert das Wasser nicht beim Destillieren über Bariumoxyd (A. W. H., J. 1858, 343), wohl aber beim Destillieren über Natrium (A. W. H., Proc. Royal Soc. London 10, 229; vgl. auch MICHAELIS, GRÄNTZ, B. 30, 1009) und beim wiederholten mehrstündigen Erhitzen mit frisch geschmolzenem Natron in geschlossenem Rohr auf 100° (KR., RH., ME.). — Äthylendiamin ist in Wasser leicht löslich. Wird der wäbr. Lösung durch Äther nicht entzogen (KR., RH., F. M.). Wird aus seiner wäbr. 50%igen Lösung durch Ätzkali abgeschieden (KNOBE, B. 30, 912 Anm.). Wärmetönung beim Lösen in Wasser, Hydrationswärme: BERTHELOT, C. r. 129, 322. Löslich in etwa 300 Tln. Äther (KNOBE). Sehr leicht flüchtig mit Ätherdämpfen (KNOBE). Mischt sich nicht mit Benzol (KR., RH., ME.). Äthylendiamin löst die gebräuchlichen Antiseptica (Phenol usw.) und verhindert ihre Eiweiß koagulierende Wirkung (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 74634; B. 27 Ref., 811; vgl. dazu auch Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 120689; 125095; C. 1901 I, 1303; II, 1103). — Molekulare Verbrennungswärme des Hydrats bei konstantem Vol.: 452,4 Cal., bei konstantem Druck: 453 Cal. (BERTH., C. r. 129, 323). — Dielektr.-Konst.: MATHEWS, C. 1906 I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 9, 102. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $8,5 \times 10^{-5}$  (BRIDG, Ph. Ch. 13, 308; vgl. OSTWALD, J. pr. [2] 83, 368. Bestimmung der Hydrolyse des

Hydrochlorids: VELEY, *Soc.* 93, 661. Neutralisationswärme: BERTH., *C. r.* 129, 323. Bindung von CO<sub>2</sub>: Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 123138; *C.* 1901 II, 519.

Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 781. Bei der Oxydation von Äthylendiamin mit Sulfomonopersäure entsteht Glyoxim und wahrscheinlich eine Hydroxamsäure (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* 36, 3831). Salzsaures Äthylendiamin zerfällt bei der trocknen Destillation in salzsaures Diäthylendiamin

(Piperazin)  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 3460) und Chlorammonium (LADENBURG, ABEL, *B.* 21, 758; vgl. MAJERT, SCHMIDT, *B.* 23, 3718; A. W. HOFMANN, *B.* 23, 3723; LADENBURG, *B.* 23, 3740). Äthylendiamin gibt in essigsaurer Lösung mit überschüssiger Chlorkalklösung N.N.N'.N'-Tetrachlor-äthylendiamin (*S.* 256); analog entsteht mit unterbromiger Säure N.N.N'.N'-Tetrabrom-äthylendiamin (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 381). Beim Einleiten von SO<sub>2</sub> in die äther. Suspension von wasserfreiem Äthylendiamin entsteht Äthylendiamin-N.N'.disulfinsäure (*S.* 256) (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* 30, 1011). Wasserfreies Äthylendiamin gibt, in Äther mit Thionylchlorid unter Kühlung versetzt, N.N'-Dithionyl-äthylendiamin (*S.* 256) (Mr., Gr.). Salpetrige Säure zersetzt Äthylendiamin unter Bildung von Äthylenoxyd und Oxalsäure (A. W. H., *J.* 1859, 386). Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf Äthylendiamin in m-Xylol-Lösung unter starker Kühlung wird Äthylenchlorid gebildet (SSOLONINA, *Ж.* 30, 606; *C.* 1899 I, 25). — Mit Methyljodid entsteht N.N.N'.N'.N'.N'-Hexamethyl-äthylenbis-ammoniumjodid (A. W. H., *J.* 1859, 387; vgl. auch SCHNEIDER, *B.* 28, 3073). Durch abwechselnde Behandlung mit Äthyljodid und Ag<sub>2</sub>O bilden sich nacheinander die Bis-hydrojodide des N.N'-Diäthyl-äthylendiamins und des N.N'.N'.N'-Tetraäthyl-äthylendiamins und das N.N.N'.N'.N'.N'-Hexaäthyl-äthylenbis-ammoniumjodid (A. W. H., *J.* 1859, 386). Äthylendiamin liefert mit o-Brom-nitrobenzol bei 120–130° N.N'-Bis-[o-nitro-phenyl]-äthylendiamin (JEDLIČKA, *J. pr.* [2] 48, 196); reagiert analog mit p-Brom-nitrobenzol bei 130°, mit 4-Brom-1,3-dinitro-benzol und mit Pikrylchlorid in Alkohol (*J.*). Gibt mit o-Nitro-anisol bei 180° N.N'-Bis-[o-nitro-phenyl]-äthylendiamin; analog wirken p-Nitro-anisol bei 160–170°, 2,4-Dinitro-anisol und Pikrinsäuremethylläther in Alkohol ein (*J.*); von den entsprechenden freien Nitrophenolen konnte nur p-Nitro-phenol in geringem Maße zur Umsetzung gebracht werden, die zu N.N'-Bis-[p-nitro-phenyl]-äthylendiamin führte (*J.*). Äthylendiamin liefert mit Formaldehyd in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temp. eine Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (*S.* 250) (BISCHOFF, *B.* 31, 3254); bei 130–160° wirkt Formaldehyd methylierend unter Bildung von N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin (ESCHWEILER, D. R. P. 80520; *Frdl.* 4, 30; *B.* 38, 881). Mit Acetaldehyd in äther. Lösung entsteht die Verbindung CH<sub>3</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CH:N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N:CH·CH<sub>3</sub> (*S.* 252) (KOLDA, *M.* 19, 617). Mit Isobutyraldehyd wird die Verbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH:N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N:CH·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*S.* 252) gebildet (Ko.). Analog wie Isobutyraldehyd reagieren Isovaleraldehyd (Ko.), Benzaldehyd, Cuminol, Zimtaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd (MASON, *B.* 20, 270). Mit Methylphenylketon entsteht die Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(CH<sub>3</sub>):N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N:C(CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (*Syst.* No. 639) (MAS., *B.* 20, 273). Glyoxal reagiert in alkoh. Lösung unter Bildung der Verbindung CH:N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<CH·CHO (?) (*S.* 252) (Ko.). Mit Acetylaceton wird die Verbindung CH:N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>):N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N:C(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub> (*S.* 252) gebildet (A. COMBES, *C.* 108, 1252; *Bl.* [3] 7, 788). Mit Benzil entsteht Diphenyldihydropyrazin CH<sub>2</sub>·N:C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (*Syst.* No. 3488) (MAS., *B.* 20, 268); analog reagiert Phenanthrenchinon CH<sub>2</sub>·N:C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (*Mas.*, *B.* 19, 112). Beim Destillieren von salzsaurem Äthylendiamin mit Natriumacetat bildet

sich Äthenyläthylendiamin  $\text{CH}_2 \cdot \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3$  (*Syst.* No. 3461) (LADENBURG, *B.* 27, 2952;

Höcherst Farb., D. R. P. 78020; *B.* 28 Ref., 199). Durch Erhitzen von Äthylendiamin mit Essigsäureanhydrid entsteht N.N'-Diacetyl-äthylendiamin (A. W. HOFMANN, *B.* 21, 2332). Einw. von CO<sub>2</sub>: Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 123138; *C.* 1901 II, 519. Beim längeren Erhitzen von Äthylendiamin mit Kohlensäurediäthylester auf 180° entsteht Äthylen-

harnstoff  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$  (*Syst.* No. 3557) (E. FISCHER, KOCH, *A.* 232, 227); bei nicht genügend

hohem oder nicht genügend langem Erhitzen bildet sich daneben N.N'-Dicarbäthoxy-äthylen-diamin (*S.* 254) (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 7, 260). Salzsaures Äthylendiamin gibt mit Silbercyanat N.N'-Dicarbaminyl-äthylendiamin H<sub>2</sub>N·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub> (*S.* 254) (VOLHARD, *A.* 119, 349). Äthylendiamin bildet mit Jodeyan in alkoh. Lösung im geschlossenen

Rohr bei 100° Äthylenguanidin  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}$  (*Syst.* No. 3557) (SCHENCK, *Ar.* 247, 497).



Beim Zusammenschmelzen von salzsaurem Äthylendiamin mit Dicyandiamid entsteht

Äthylenbiguanid  $\begin{matrix} CH_2 \cdot NH \cdot C : (NH) \\ CH_2 \cdot NH \cdot C : (NH) \end{matrix} \backslash NH$  (Syst. No. 3888) (DITTLER, *M.* **29**, 647). Äthylen-

diamin liefert in Chloroformlösung mit Thiophosgen die Verbindung  $(C_2H_5)_6N_4S$  (S. 250) (JAFFÉ, KÜHN, *B.* **27**, 1664). Mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Alkohol entsteht N-[ $\beta$ -Amino-äthyl]-dithiocarbamidsäure (S. 254) (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 241). Acetessigsäure-äthylester wirkt ein unter Bildung des Äthylen-bis-[ $\beta$ -amino-crotonsäure-äthylesters] (S. 255) (MAS., *B.* **20**, 273). Äthylendiamin läßt sich mit Phthalonsäure zu der Verbindung  $CH_2 \cdot N \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$

(Syst. No. 3696) kondensieren (MANUELLI, MASELLI, *G.* **35** II,

574). Vereinigt sich mit Äthylenoxyd in wäbr. Lösung zu [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-äthylendiamin  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 286) und Tetrakis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-äthylendiamin  $(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$  (S. 286) (KNORR, BROWNSDON, *B.* **35**, 4470).

Physiologische Wirkung: POHL, *A. Pth.* **41**, 97; ČZAPEK, *B. Ph. P.* **2**, 565.

Über Abscheidung und Nachweis von Äthylendiamin vgl. S. 229. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **29**, 977.

#### Salze des Äthylendiamins mit anorganischen Säuren.

$C_2H_8N_2 + 2 HCl$ . Monoklin prismatisch (vgl. Groth, *Ch. Kr.* **3**, 52). In Alkohol unlöslich (A. W. HOFMANN, *J.* **1858**, 343; *B.* **4**, 667). —  $C_2H_8N_2 + 2 HBr$ . Schuppen (MASON, *Soc.* **55**, 12). —  $C_2H_8N_2 + 2 HI + I_2$ . Graue Krystalle. F:  $218^\circ$  (LINARIX, *C.* **1909** II, 1729). —  $C_2H_8N_2 + H_2CrO_4$ . Citronengelbe viereckige Tafeln. Bräunt sich am Lichte. 100 Tle. Wasser lösen bei  $0^\circ$  0,25 Tle. Gibt mit  $H_2O_2$   $C_2H_8N_2 + CrO_4 + 2 H_2O$  (s. u.) (K. A. HOFMANN, *B.* **39**, 3182). —  $C_2H_8N_2 + CrO_4 + 2 H_2O$ . *B.* Man löst 2  $\mu$  Chromsäure in 150 ccm Wasser, fügt 2,2 ccm Äthylendiaminhydrat hinzu, filtriert nach 10 Minuten und versetzt das Filtrat unter Eiskühlung mit 2 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd (K. A. HOFMANN, *B.* **39**, 3182). Graugrünes Krystallpulver, das aus lanzettähnlichen Rhomben besteht. Zeigt Pleochroismus von gelbgrün nach blaßviolett. Gibt das Wasser nur unter Zersetzung ab. Im Dunkeln beständig. Verpufft beim Erhitzen. Verd. Schwefelsäure gibt unter Sauerstoffentwicklung eine blaßviolette Lösung. —  $C_2H_8N_2 + H_2W_2O_7$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* **31**, 666). — Carbonat  $C_2H_8N_2 + CO_2$  s. N-[ $\beta$ -Amino-äthyl]-carbamidsäure  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2H$  S. 253.

#### Salze des Äthylendiamins mit organischen Säuren.

Succinat  $C_2H_8N_2 + C_4H_6O_4$ . Prismen. F:  $181-182^\circ$  (Zers.) (MASON, *Soc.* **55**, 10).  $195^\circ$  (Zers.) (ANDERLINI, *G.* **24** I, 398). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (M.). — Fumarat  $C_2H_8N_2 + C_4H_4O_4$ . Krystallpulver. F:  $210^\circ$  (Zers.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (A.). — Maleat  $C_2H_8N_2 + C_4H_4O_4$ . Krystalle (aus Alkohol) (A.). — Rhodanid  $C_2H_8N_2 + 2 HSCN$ . Monoklin prismatisch (vgl. Groth, *Ch. Kr.* **3**, 52). F:  $145^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther.

Zerfällt beim Schmelzen in Äthylenthioharnstoff  $\begin{matrix} CH_2 \cdot NH \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} \backslash CS$  (Syst. No. 3557) und Rhodan-  
ammonium (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 245). — l-Malat  $C_2H_8N_2 + C_4H_6O_6$ . Krystalle. F:  $198^\circ$  (Zers.). Unlöslich in kaltem Alkohol und in Äther (A., *G.* **24** I, 399). — d-Tartrat  $C_2H_8N_2 + C_4H_6O_6$ . Lamellen. Leicht löslich in Wasser. Die wäbr. Lösung ist rechtsdrehend (COLSON, *Bl.* [3] **7**, 808). — Di-d-tartrat  $C_2H_8N_2 + 2 C_4H_6O_6$ . Krystalle. Löst sich bei  $15^\circ$  in 30 Tln. Wasser. Die wäbr. Lösung ist rechtsdrehend (Co.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

#### Verbindungen des Äthylendiamins (bezu. seiner Salze) mit Metallsalzen usw.

Vorbemerkung. Die Verbindungen sind auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33) angeordnet. Verbindungen mit mehreren basischen Bestandteilen findet man bei demjenigen Element, das in jener Liste die späteste Stelle einnimmt; sofern hiervon aus bestimmten Gründen abgewichen ist, findet sich an dieser systematisch spätesten Stelle ein Hinweis. Zur Erleichterung der Übersicht ist an mehreren Stellen die Zugehörigkeit von Komplexsalzen bzw. Doppelsalzen zu einem und demselben Typus dadurch hervorgehoben, daß an den Beginn der Reihe das Zeichen  $\bullet$ , an den Schluß das Zeichen  $\bullet$  gesetzt ist.

In den folgenden Formeln ist für  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  die Abkürzung „en“ gebraucht.

●  $[\text{Cu en}_3]\text{Br}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Dunkelblaue Blättchen. F: 122°. Leicht löslich in Wasser *Cu* (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* 50, 14, 18). —  $[\text{Cu en}_3]\text{SO}_4$ . Reinblaue Nadeln. Etwas hygroskopisch (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 219). Kryoskopisches Verhalten: W. —  $[\text{Cu en}_3](\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Blauviolette Krystallblättchen (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. —  $[\text{Cu en}_3](\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Dunkelblaue hygroskopische Blättchen. F: ca. 67°. In Wasser leicht löslich (G., SCH.). —  $[\text{Cu en}_3](\text{SCN})_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Tiefblaue Platten. F: 138°. Leicht löslich in Wasser (G., SCH.). ● ● — ●  $[\text{Cu en}_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Ziegelrote Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser (PARRAVANO, PASTA, *G.* 37 II, 256). —  $[\text{Cu en}_2](\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Hellblaue Platten. F: 115°. Leicht löslich in Wasser (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 16, 18). ● ● — ●  $[\text{Cu en}_2(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_2$ . Rotblaue Krystallblätter. Leicht löslich in Wasser (W., *Z. a. Ch.* 21, 234). Kryoskopisches Verhalten: W. —  $[\text{Cu en}_2(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_2$ . Dunkelblaue prismatische Krystalle. F: 126°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 15, 18). —  $[\text{Cu en}_2(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4$ . Violette krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser (W.). —  $[\text{Cu en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ . Sechseitige dunkelblaue Blättchen. F: 213°. In Wasser leicht löslich (G., SCH.). —  $[\text{Cu en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{SCN})_2$ . Dunkelblaue Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 83° (G., SCH.). ● ● — ●  $[\text{Cu en}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_2]$ . Dunkelgrüne Prismen. F: ca. 273° (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 16, 18).  $[\text{Cu en}(\text{SCN})_2]$ . Hellblaue Nadeln. F: 146°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (G., SCH.). ● ● — ●  $[\text{Cu en}(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ . Hellblaue Nadeln. F: 158°. Ziemlich leicht löslich in Wasser (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 14, 18). —  $[\text{Cu en}(\text{OH}_2)\text{Br}]\text{Br}$ . Grüne Platten. F: 217°. In heißem Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer löslich (G., SCH.). ● ● —  $[\text{Cu en}(\text{OH}_2)_2]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Hellblaue mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei 260°. In Wasser leicht löslich (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 17, 18). — ●  $[\text{Cu Cl}_2]\text{enH}_2$ . Bräunlichgelbe viereckige Tafeln (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* 17, 215). Goldgelbe Blätter (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 14). F: 272° (G., SCH.). —  $[\text{Cu Br}_4]\text{enH}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Schwarze Blättchen. F: 242°. Wird in verd. wäbr. Lösung gespalten (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 25). —  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]\text{enH}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Tiefblaue Krystalle (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 28). Monoklin-prismatisch (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* 50, 28; ROSICKÝ, *Z. Kr.* 46, 374; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 57). D: 2,128 (R.). ● ●

$\text{AgNO}_3 + 2 \text{en}$ . Krystalle. F: 65°, bei weiterem Erhitzen erfolgt Zers. (Silberabscheidung). Sehr leicht löslich in Wasser zu einer stark alkal. Flüssigkeit (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 120689; *C.* 1901 I, 1303). —  $2[\text{Ag en}]\text{Cl} + \text{PtCl}_2$ . B. Aus einer Lösung von  $2\text{AgCl} + \text{en}$  (s. u.) in überschüssigem Äthylendiamin durch  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (KURNAKOW, *Ж.* 29, 718; *Z. a. Ch.* 17, 220). Hellrote Tafeln. —  $2\text{AgCl} + \text{en}$ . Weiße Schuppen. Wird von Wasser und Alkohol unter Abscheidung von  $\text{AgCl}$  zersetzt (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* 17, 220). — Über weitere Verbindungen des Äthylendiamins mit Silbersalzen vgl. Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 120689; *C.* 1901 I, 1304.

$[\text{AuCl}_4]\text{enH}_2$ . Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser *Au* (VOLHARD, *A.* 119, 353). Zersetzt sich beim Erwärmen unter Schwärzung (SCHACHT, *Ar.* 235, 459).

$[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2]\text{enH}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. In Wasser leicht löslich (GROSSMANN, SCHÜCK, *Mg* *Z. a. Ch.* 50, 29).

●  $[\text{Zn en}_3]\text{Cl}_2$ . Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 223). Kryoskopisches Verhalten: W. —  $[\text{Zn en}_3]\text{Br}_2$ . Tafelartige Krystalle (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. —  $[\text{Zn en}_3]\text{I}_2$  (W.). —  $[\text{Zn en}_3]\text{SO}_4$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. —  $[\text{Zn en}_3](\text{NO}_3)_2$ . Nadeln (aus Wasser). Sehr hygroskopisch (W.). Kryoskopisches Verhalten, elektrische Leitfähigkeit: W. —  $[\text{Zn en}_3](\text{SCN})_2$ . Krystalle. F: 161°. In Wasser leicht löslich (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* 50, 10). ● ● — ●  $[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]\text{enH}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Monokline (STEINMETZ) Krystalle (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 29). —  $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]\text{enH}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. F: 123°. Leicht löslich (G., SCH.). ● ●

$\text{CdI}_2 + 4 \text{en}$ . Durchscheinende prismatische Nadeln, die nur in der Mutterlauge beständig sind und sich in Berührung mit kaltem Wasser in ein in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver verwandeln (BARBIER, *C. r.* 136, 688). — ●  $[\text{Cd en}_3]\text{Cl}_2$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (WERNER, *Z. a. Ch.* 21, 226). Kryoskopisches Verhalten: W. —  $[\text{Cd en}_3]\text{Br}_2$ . Tafeln (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. —  $[\text{Cd en}_3]\text{I}_2$ . Prismatische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (W.). Kryoskopisches Verhalten, elektrische Leitfähigkeit: W. —  $[\text{Cd en}_3]\text{SO}_4$ . Prismen (W.). —  $[\text{Cd en}_3]\text{Cr}_2\text{O}_7$ . B. Wurde nur einmal durch Zusatz von 3 Mol.-Gew. Äthylendiamin zur Mischung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  und Fällen mit Alkohol erhalten (PARRAVANO, PASTA, *G.* 37 II, 260). Orange gelbe Krystalle.

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

—  $[Cd en_2](NO_3)_2$ . Hygroskopische Krystalle (W.). —  $[Cd en_2](SCN)_2$ . Platten. F: 138° (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* 50, 11). ● ● —  $CdI_2 + 2 en (?)$ . Weiße undurchsichtige Tetraeder (B., *C. r.* 136, 688). —  $2 CdI_2 + 4 en$ . Große harte Oktaeder. Beständiger als  $CdI_2 + 4 en$ . Verliert bei der Behandlung mit siedendem Wasser langsam Äthylendiamin und geht dabei in  $2 CdI_2 + 3 en$  und  $CdI_2 + 2 en (?)$  über (B.). —  $2 CdI_2 + 3 en$ . Undurchsichtige weiße Nadeln (B.). — ●  $[CdCl_2] en H_2$ . Vierseitige Tafeln. Schmilzt bei 300° unter Zersetzung (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 25). —  $[CdBr_2] en H_2$ . Vierseitige Säulen. Zersetzt sich bei 190° (G., SCH.). —  $[Cd(SO_4)_2] en H_2 + 4 H_2O$  (G., SCH.). Triklin pinakoidal (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* 50, 28; ROSICKÝ, *Z. Kr.* 49, 357, 362). D: 2,171 (R.). —  $[Cd(SCN)_2] en H_2$ . Krystalle. F: 182° (G., SCH.). ● ●

**Hg**  $HgCl_2 + 2 en + 4 HCl$ . Kleine Prismen (aus heißem Wasser). F: 297° (SCHNEIDER, *B.* 28, 3073). —  $[Hg en]SO_4 + en$ . Vielleicht besitzt das als Desinfektionsmittel (vgl. SEEL, *C.* 1909 II, 1938) verwendete Sublimin diese Formel (PESCI, *G.* 39 I, 146). —

●  $[Hg en](OH)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O = C_2H_4 \begin{matrix} NH_2 \cdot OH \\ > Hg \\ NH_2 \cdot OH \end{matrix} + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Amorphes weißes Pulver. Zer-

setzt sich gegen 128°. Löslich in Wasser. An der Luft und am Licht veränderlich. Absorbiert aus der Luft  $CO_2$ . Wird durch KI zersetzt in  $KOH$ ,  $HgI_2$  und Äthylendiamin (P., *G.* 39 I, 143). —  $[Hg en]Cl_2$ . Krystalle (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich bei 160°. Sehr wenig löslich in kaltem, mäßig in siedendem Wasser (P.). —  $[Hg en]SO_4 + H_2O$ . Täfelchen. Verändert sich am Licht und in der Wärme. Unlöslich in Alkohol und in warmem Wasser (P.). —  $[Hg en](NO_3)_2$ . Körner. Zersetzt sich gegen 200°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (P.). —  $[Hg en](O_2C \cdot CH_3)_2$ . Sechseitige Blättchen. F: 195° (P.). ● ● —  $[Hg(SCN)_2] en H_2$ . Prismatische Krystalle. F: 120°. Leicht löslich in Wasser (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* 50, 24). —  $[Hg(SCN)_2]_2 en H_2$ . Krystalle. F: 114° (unscharf). Wird durch Wasser zersetzt (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 24). — Über weitere Verbindungen von Äthylendiamin mit Quecksilbersalzen vgl. Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 125095; *C.* 1901 II, 1103.

**Al**  $[Al_2(SO_4)_3] en H_2 + 4 H_2O$ . Blätter (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* 50, 30).

**Cr**  $CrCl_3 + 4 en + H_2O$ . B. In heftiger Reaktion aus violetter Chromchlorid und Äthylendiamin zwischen 0° und 18° (LANG, CARSON, *Am. Soc.* 26, 759). Dunkelrote Krystalle.

1  $Cr^{III}$ : 4 en ● Triäthylendiaminchromisalze, „Äthylendiaminluteochromsalze“  $[Cren_2] Ac_3$ .  $[Cren_2]Cl_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$ . B. Durch Erhitzen von bei 100° entwässertem Chromalaun mit Äthylendiaminhydrat auf dem Wasserbade und Umsetzung des entstandenen Luteosalzes mit Ammoniumchlorid (PFEIFFER, *B.* 37, 4277). Aus Purpureochromchlorid  $[Cr(NH_4)_2Cl]Cl_2$  und Äthylendiaminhydrat auf dem Wasserbade (P., *B.* 37, 4277). Beim Erwärmen von cis- oder trans-Dichlorodiäthylendiaminchromchlorid (S. 235) mit Äthylendiaminhydrat auf dem Wasserbade (P., *B.* 37, 4278; *Z. a. Ch.* 58, 311). Aus Trichlorotripyridinchrom  $[CrPy_3]Cl_3$  (Syst. No. 3051) und Äthylendiaminhydrat in der Wärme (P., *Z. a. Ch.* 24, 286; 29, 113). Molekulargewichtsbestimmung: P., *Z. a. Ch.* 29, 134. Orangefarbene Prismen. Färbt sich am Licht und in der Hitze rot. Leicht löslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* 24, 288). Liefert beim Erhitzen auf 160° cis- $[Cren_2Cl_2]Cl$  (P., *B.* 37, 4277).  $KOH$  verändert erst beim Kochen.  $H_2PtCl_6$ , Schwefelammonium,  $KI$ ,  $HgCl_2$ , Pikrinsäure und andere Reagenzien geben Niederschläge.  $Ag_2O$  fällt  $AgCl$  (P., *Z. a. Ch.* 24, 289). Bei der Einw. von Kaliumoxalat entstehen die Doppeloxalate  $[Cren_2][Cr(C_2O_4)_2]$  (s. u.) und  $[Cren_4(C_2O_4)] [Cr en(C_2O_4)]$  (S. 236) (P., *A.* 342, 299). —  $[Cren_2]Br_2 + aq$ . Molekulargewichtsbestimmung: P., *Z. a. Ch.* 29, 135. Gelbe Nadeln. Schwerer löslich als das Chlorid (P., *Z. a. Ch.* 24, 291). —  $[Cren_2]I_2 + H_2O$ . Gelbe Blättchen. Schwerer löslich als das Bromid (P., *Z. a. Ch.* 24, 293). —  $[Cren_2]_2(Cr_2O_7)_2 + 2 H_2O$ . Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Funkensprühen (P., *Z. a. Ch.* 24, 297). —  $[Cren_2](NO_3)_2$ . Molekulargewichtsbestimmung: P., *Z. a. Ch.* 29, 135. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (P., *Z. a. Ch.* 24, 296). —  $[Cren_2](SCN)_2 + H_2O$ . Gelbe Krystalle (aus Wasser) (P., *Z. a. Ch.* 24, 294). Geht beim Erhitzen auf 130° in trans- $[Cren_2(SCN)_2]SCN$  (S. 237) über (P., *Z. a. Ch.* 29, 113; *B.* 33, 2690; 37, 4269). —  $[Cren_2][Cr(CN)_6] + 2 H_2O$ . Gelbe Krystalle. Schwer löslich in warmem Wasser (P., *Z. a. Ch.* 24, 295). —  $[Cren_2][Cr(C_2O_4)_2] + aq$ . Braungüne Blättchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther usw. Mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht  $[Cren_2]Br_2$ ; konz. Kaliumjodid-Lösung führt in  $[Cren_2]I_2$  und  $[Cr(C_2O_4)_2]K_2$  über (PFEIFFER, *A.* 342,

*Stehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

297). —  $[\text{Cren}_2][\text{Cr}(\text{SCN})_3]$ . Fleischfarbener Niederschlag. Leicht löslich in wasserhaltigem Aceton (P., GASSMANN, A. 346, 78). —  $[\text{Cren}_2][\text{Co}(\text{CN})_6] + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Bräunlichgelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser (P., HAIMANN, A. 346, 74). —  $[\text{Cren}_2][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ . Grasgrüner krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (P., TRIESCHMANN, A. 346, 57). ● ●

● Dichlorodiäthylendiaminchromisalze  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Ac}$ . Zur Stereoisomerie 1 Cr<sup>III</sup> 2 en, derselben vgl. PFEIFFER, Z. a. Ch. 56, 261. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze  $\begin{bmatrix} \text{en} & \text{Cr} & \text{Cl} \\ & \text{en} & \text{Cl} \end{bmatrix} \text{Ac}$ .  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Man dampft Dihydroxodiaquodipyridinchromichlorid  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$  (Syst. No. 3051) mit einer 10%igen Äthylendiaminlösung auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke ein und versetzt unter Abkühlung tropfenweise mit konz. Salzsäure (P., B. 37, 4277). Man erhitzt  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]$  auf 160° (P., B. 37, 4277). Aus cis- $[\text{Cren}_2(\text{SCN})_2\text{SCN}]$  und Chlor entsteht cis- $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{SO}_3\text{H}$  (s. u.), aus welchem man das Chlorid durch doppelten Umsatz erhält (P., B. 37, 4278). Durch Erhitzen des cis- $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H})_2]\text{Cl}$  (S. 238) auf 100° oder durch Eindampfen einer mit Salzsäure angesäuerten wäbr. Lösung desselben auf dem Wasserbade oder durch Stehenlassen seiner mit Salzsäure versetzten konz. wäbr. Lösung (P., Z. a. Ch. 58, 241). Durch Erhitzen von  $[\text{Cren}_2(\text{OH})_2]\text{Br}$  (S. 239) mit konz. Salzsäure (P., Z. a. Ch. 56, 276; 58, 283). Rotstichig-violette Nadeln (aus Wasser durch Salzsäure). Verliert das Wasser bei 100°. Leicht löslich in Wasser mit violetter Farbe; geht bei mehrmaligem Eindampfen der wäbr. Lösung mit Salzsäure unter Zusatz von Quecksilberchlorid in ein Quecksilberchloriddoppelsalz der trans-Verbindung über (P., B. 37, 4278). Mit Kaliumoxalat entsteht die Verbindung  $[\text{Cren}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2][\text{Cren}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (S. 236) (P., B. 37, 4287; A. 342, 292). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{SbCl}_5$ . Violette Krystalle. Löslich in viel Wasser mit rotvioletter Farbe. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser (P., TAPUACH, Z. a. Ch. 49, 440). —  $2[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ . Violetter krystallinischer Niederschlag. Gibt das Wasser bei 100° ab. Kaum löslich in Wasser und Alkohol (P., B. 37, 4282). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ . Violette Nadelchen. Verliert das Wasser bei 100°. Weniger löslich in kaltem Wasser als das analoge Chlorid (P., B. 37, 4279). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{I}$ . B. Aus  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{I}$  (P., B. 37, 4280). Durch Erhitzen von  $[\text{Cren}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  mit konz. Salzsäure auf 40° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit KI (P., B. 37, 4262, 4290). Violette Nadelchen. —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus cis- $[\text{Cren}_2(\text{SCN})_2\text{SCN}]$  und Chlor. (P., B. 37, 4278, 4282). Violette Nadeln. —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{S}_2\text{O}_8$ . Tiefviolette Nadelchen. Kaum löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure (P., B. 37, 4281). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ . Rotviolette Nadeln (P., B. 37, 4281). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{SCN}$ . Rotviolette Nadelchen. Unlöslich in Alkohol (P., B. 37, 4281). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze  $\begin{bmatrix} \text{en} & \text{Cr} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & & \text{en} \end{bmatrix} \text{Ac}$ .  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . B. Man leitet unter Kühlung in die wäbr. Aufschlammung von trans- $[\text{Cren}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$  Chlor ein, behandelt das entstandene rohe trans-Dichlorodiäthylendiaminchromisalz mit rauchender Salzsäure, wobei sich trans- $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$  (s. u.) bildet, das beim Erhitzen auf 100° in neutrales Chlorid übergeht (P., B. 37, 4282). Bildet sich in Form eines Quecksilberchloriddoppelsalzes durch wiederholtes Eindampfen von cis- $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit Salzsäure und Quecksilberchlorid (P., B. 37, 4279). Grün. Leicht löslich in Wasser zu einer dichroitischen Lösung (P., B. 37, 4284). Bei der Einw. von Kaliumoxalat auf die wäbr. Lösung bei gewöhnlicher Temp. entsteht die Verbindung  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2][\text{Cren}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (P., A. 342, 300). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Lösen des wasserfreien Salzes in wenig Wasser (P., Z. a. Ch. 56, 293). Graugrüne Blättchen. —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Rhombische (P., Z. a. Ch. 56, 293) Täfelchen, die Dichroismus grün-blau zeigen. Verliert leicht  $\text{HCl}$  (P., B. 37, 4283). —  $2[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ . Gelbgrüne Nadelchen. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt beim Übergießen mit Alkohol unter Wasserverlust zu einem gelbbraunen Pulver (P., Z. a. Ch. 56, 294). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Br}$ . Tafeln, im auffallenden Licht grün, im durchgelassenen rot (P., B. 37, 4285). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{I}$ . Grüne Blättchen (P., B. 37, 4286). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{S}_2\text{O}_8$ . Granatrot schillernde, beim Zerreiben ein grünes Pulver ergebende Nadelchen. In Wasser löslich (P., Z. a. Ch. 56, 293). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ . Graugrüne Nadeln. Die wäbr. Lösung färbt sich in einigen Stunden rot unter Übergang in das cis-Isomere (P., B. 37, 4287). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{SCN}$ . Graustichig grünes, krystallinisches Pulver, das sich im Sonnenlicht oder beim Erhitzen auf 160° violett färbt (P., B. 37, 4286). —  $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2][\text{Cren}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ . B. Durch Einw. von Kaliumoxalat auf eine Lösung von trans- $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  bei gewöhnlicher Temp. (P., A. 342, 300). Aus trans- $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (s. o.) und  $[\text{Cren}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + \text{KI} + 2 \text{H}_2\text{O}$  (S. 239) (P., A. 342, 302). Violette Krystalle. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Solvenzen. Beim Verreiben mit konz. Salpetersäure entsteht trans- $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ . ● ● — ● Dibromodiäthylendiaminchromisalze  $[\text{Cren}_2\text{Br}_2]\text{Ac}$ . Zur Stereoisomerie derselben vgl. PFEIFFER, Z. a. Ch. 56, 261, 279. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze  $\begin{bmatrix} \text{en} & \text{Cr} & \text{Br} \\ & \text{en} & \text{Br} \end{bmatrix} \text{Ac}$ .  $[\text{Cren}_2\text{Br}_2]\text{Br}$ . B. Durch Eindampfen einer wäbr. Lösung von cis- $[\text{Cren}_2(\text{O}_2\text{H})_2]\text{Br}$  (S. 237) mit etwas Bromwasserstoffsäure zur Trockne (P., B. 40,

*Stehende Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

3837). Durch Erhitzen von  $\text{cis-}[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)\text{Br}]\text{Br}_2$  oder von  $\text{cis-}[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}_2$  auf  $100-120^\circ$  (P., B. 40, 3837). Aus  $\text{cis-}[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$  und Brom (P., Z. a. Ch. 56, 284). Durch Eindampfen von  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Br}$  mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (P., Z. a. Ch. 56, 272, 284). Violette Pulver. Die wäbr. Lösung ist violett; sie wird beim mehrstündigen Stehen oder beim Erhitzen orangefarblich unter Bildung von  $\text{cis-}[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}_2$  (P., B. 40, 3838; Z. a. Ch. 56, 264, 280). Liefert beim Eindampfen mit wäbr. Bromwasserstoffsäure und  $\text{HgBr}_2$  das Quecksilberbromiddoppelsalz des trans-Dibromodiäthylendiaminchrombromids (P., Z. a. Ch. 56, 266, 286). --  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ . Violette Krystalle. Löslich in viel Wasser mit violetter Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther (P., B. 40, 3838). --  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{I} + \text{H}_2\text{O}$ . Violette Blättchen. Schwer löslich in Wasser (P., Z. a. Ch. 56, 285). --  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Violette Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther (P., Z. a. Ch. 56, 285). -- b) trans-Reihe, 1,6-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Br} \\ \text{Cr} & \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Ac}$ .  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Eindampfen der wäbr. mit Bromwasserstoffsäure angesäuerten Lösung von trans- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}_2$  (S. 238) (P., Z. a. Ch. 56, 263; 58, 238, 253). Man dampft eine wäbr. Lösung von cis- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)\text{Br}]\text{Br}_2$  mit  $\text{HgBr}_2$  und Bromwasserstoffsäure zur Trockne, zersetzt das gebildete trans-Salz  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br} + \text{HgBr}_2$  mit Schwefelwasserstoff und versetzt das Filtrat vom  $\text{HgS}$  mit Bromkalium (P., Z. a. Ch. 56, 266, 286, 287). Grüne mikroskopische Täfelchen. Die grüne wäbr. Lösung wird allmählich braunrot unter Bildung von trans- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}_2$  (P., Z. a. Ch. 56, 264, 288; 58, 230). --  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br} + \text{HBr} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus der wäbr. Lösung des neutralen Bromids und konz. Bromwasserstoffsäure (P., Z. a. Ch. 56, 289). Durch ca. 2-wöchiges Stehen einer wäbr. Lösung von cis- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}_2$  (S. 238) neben rauchender Bromwasserstoffsäure (P., Z. a. Ch. 56, 242). Grasgrüne Täfelchen. Sehr unbeständig. Verliert an der Luft  $\text{HBr}$  (P., Z. a. Ch. 56, 289). --  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br} + \text{HgBr}_2$ . Grünes, in Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver (P., Z. a. Ch. 56, 266, 286). --  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{I}$ . Grüne Nadeln (P., Z. a. Ch. 56, 290). --  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Grüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser (P., Z. a. Ch. 56, 287). --  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3$ . Grüne Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (P., Z. a. Ch. 56, 291). --  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{SCN}$ . Grüne Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol, Äther (P., Z. a. Ch. 56, 290). ● ● -- Dijododiäthylendiaminchromisalz (trans-Form, 1,6-Salz)  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{I} \\ \text{Cr} & \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{I} + \text{HgI}_2$ . B. Durch Eindampfen einer konz. wäbr. Lösung von cis- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)\text{Br}]\text{Br}_2$  mit  $\text{HgI}_2$  und  $\text{HI}$  (PFEIFFER, Z. a. Ch. 56, 267, 292). Grüne Blättchen. In Wasser sehr wenig löslich, in Pyridin gut löslich. -- ● Oxalatodiäthylendiaminchromisalze  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ac}$ .  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Br}$ . Glänzende gelbrote Blättchen. Leicht löslich in warmem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (SCHWARZ, Inaug.-Dissertation [Zürich 1903]. Liefert bei der Einw. von Kaliumoxalat das Doppeloxyal  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$  (s. u.) (PFEIFFER, A. 342, 293). --  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{I}$ . B. Man überschichtet  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  mit wäbr. Äthylendiamin, erhitzt bis die Lösung dunkelcarmoisinrot wird, verreibt den beim Erkalten ausgeschiedenen, getrockneten Niederschlag mit konz. Salzsäure zu einem Brei, verdünnt mit etwas Wasser, sättigt mit KI und kristallisiert vorsichtig aus wenig Wasser um (SCHWARZ, Inaug.-Dissertation [Zürich 1903]. Durch Einw. von KI auf das Doppelsalz  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (s. u.) (P., A. 342, 294). Glänzende gelbrote Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in warmem Wasser. Beim Erwärmen mit konz. Chlorwasserstoffsäure auf  $40^\circ$  und Behandlung des Reaktionsproduktes mit KI entsteht cis- $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{I}$  (P., B. 37, 4290). --  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Cr}(\text{O}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  oder  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Cr}(\text{O}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Gelbrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser (P., Z. a. Ch. 58, 239, 244). --  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{aq}$ . B. Aus cis- $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  oder cis- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)\text{Br}]\text{Br}_2$  oder  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Br}$  und Kaliumoxalat (P., B. 37, 4287; A. 342, 292, 293; vgl. P., B. 40, 3832 Anm.). Aus  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Br}$  (s. o.) und  $[\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + \text{KI} + 2 \text{H}_2\text{O}$  (S. 239) in Wasser (P., A. 342, 295). Carmoisinrote Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$  und nimmt an der Luft im ganzen etwa  $2 \text{H}_2\text{O}$  auf (P., A. 342, 296). Schwer löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform (P., B. 37, 4288). Läßt sich durch konz. Bromwasserstoffsäure in  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Br}$  überführen (P., B. 37, 4288). Durch Behandlung mit KI entsteht  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{I}$  und  $[\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + \text{KI} + 2 \text{H}_2\text{O}$  (P., A. 342, 294). ● ● -- ● Dirhodanodiäthylendiaminchromisalze  $[\text{Cren}_2(\text{SCN})_2]\text{Ac}$ . Zur Konstitution derselben vgl. PFEIFFER, Z. a. Ch. 29, 107, 134; B. 34, 4304; 37, 4258. Zur Konfiguration derselben vgl. P., B. 37, 4260, 4268 Anm.; Z. a. Ch. 56, 261). -- a) cis-Reihe, 1,2-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{SCN} \\ \text{Cr} & \text{SCN} \end{smallmatrix} \right] \text{Ac}$ .  $[\text{Cren}_2(\text{SCN})_2]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem Rhodanid (s. u.) und konz. Salzsäure (PFEIFFER, B. 37, 4271). Rubinrote monokline (P., Z. a. Ch. 56, 295) Nadeln (aus Wasser); wird bei  $100^\circ$  wasserfrei; 100 ccm Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,673 g (P., B. 37, 4272). Die wäbr. Lösung zeigt nach längerem Stehen Rhodanreaktion (P., B. 37, 4271). --  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ . Rubinrote prismatische Nadeln

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

(aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. Weniger löslich als das trans-Bromid (P., B. 37, 4273). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{I} + \text{HgI}_2$ . Orangefarbener krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (P., B. 37, 4273). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene Nadeln (aus verd. Schwefelsäure: D: 1,14) (P., B. 37, 4274). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{NO}_3$ . Orangefarbene Nadelchen (aus heißem Wasser). Weniger löslich als das trans-Nitrat (P., B. 37, 4274). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$ . B. Aus cis- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2]\text{Br}$  und KSCN (P., B. 37, 4268; vgl. B. 40, 3832 Anm.; Z. a. Ch. 56, 279). Neben der trans-Verbindung aus Kaliumchromirhodanid  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  und Äthylendiamin (P., B. 37, 4263, 4269). Neben der trans-Verbindung beim Eindampfen einer wäbr. Lösung von  $[\text{Cr en}_3](\text{SCN})_3$  mit KSCN (P., B. 37, 4264 Anm., 4270). Orangefarbene Schüppchen (aus Wasser). Bleibt bei 130° unverändert: 100 ccm Wasser lösen bei 20° 0,68 g (P., B. 37, 4270). Liefert bei der Einw. von Chlor cis- $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{SO}_4\text{H}$  (P., B. 37, 4278). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ . Fleischfarbener Niederschlag. Löslich in Aceton mit roter Farbe (P., HAIMANN, A. 346, 79). b) trans-Reihe.

1.6-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{NCS} \end{smallmatrix} \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Ac}$ .  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Man erwärmt das Rhodanid (s. u.) mit konz. Salzsäure, bis fast alles gelöst ist, und behandelt das zunächst krystallisierende saure Chlorid mit Alkohol bis zur neutralen Reaktion (P., Z. a. Ch. 29, 117). Orangerote Krystalle. Triklin (JAEGER, Z. Kr. 39, 570; vgl. P., Z. a. Ch. 56, 283 Anm.). D<sup>15</sup>: 1,445 (J.). 100 ccm Wasser lösen bei 16° 6,06 g (P., B. 37, 4272). Wird durch Erhitzen mit Wasser oder längeres Stehen der wäbr. Lösung zersetzt unter Bildung von trans- $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$  (P., Z. a. Ch. 29, 109, 110, 117). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{Br} + \text{aq}$ . Orangefarbene Krystalle (P., Z. a. Ch. 29, 120). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (P., B. 33, 2691; Z. a. Ch. 29, 124). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene Tafeln. Färbt sich beim Erhitzen auf 100° rot, nimmt beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. In Wasser bedeutend schwerer löslich als das Chlorid (P., Z. a. Ch. 29, 122). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN} + \text{aq}$ . B. Durch Erhitzen von  $[\text{Cr en}_3](\text{SCN})_3$  auf 130° (P., Z. a. Ch. 29, 113; B. 33, 2690; 37, 4269). Neben der cis-Verbindung beim Eindampfen einer wäbr. Lösung von  $[\text{Cr en}_3](\text{SCN})_3$  mit KSCN (P., B. 37, 4264 Anm., 4270). Neben der cis-Verbindung aus  $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3$  und Äthylendiamin (P., B. 34, 4305; 37, 4263, 4269). Gelbrote Nadeln. 100 ccm Wasser lösen bei 20° 1,14 g (P., B. 37, 4270). Löslich in Acetonitril, Pyridin, Piperidin, Methylalkohol, warmem Glycerin, schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform. Benzol, Amylalkohol (P., Z. a. Ch. 29, 114). Liefert bei der Einw. von Chlor trans-Dichlorodiäthylendiaminchromisalz  $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Ac}$  (P., B. 37, 4282). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ . Fleischfarbener Niederschlag. Unlöslich in Aceton (P., HAIMANN, A. 346, 80). ● ●

● Bromobisaquodiäthylendiaminchromisalze (cis-Form, 1.2-Salze)

$[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2]\text{Br}]\text{Ac}_2 = \left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{O}_2\text{H}_2 \\ \text{en} & \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Cr} \right] \text{Ac}_2$ . Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, Z. a. Ch. 56, 279, 284. —  $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2]\text{Br}]\text{Br}_2$ . B. Durch Eindampfen einer Lösung von 10 g Dihydroxodiaquodipyridinchromichlorid  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$  (Syst. No. 3051) mit ca. 18 g 10%igem Äthylendiamin auf dem Wasserbade und Zusatz von ca. 25 ccm konz. Bromwasserstoffsäure zur sirupartigen Masse (P., B. 40, 3832; vgl. P., B. 37, 4275). Durch einwöchiges Stehenlassen von cis- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2]\text{Br}_2$  mit Bromwasserstoffsäure (P., B. 40, 3836). Durch Erwärmen von cis- $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br}$  mit wenig Wasser und Versetzen der gebildeten orangefarbenen Lösung mit Bromwasserstoffsäure (P., B. 40, 3838; Z. a. Ch. 56, 281). Durch 3-tägiges Stehenlassen von  $[\text{Cr en}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br}$  mit Bromwasserstoffsäure (P., Z. a. Ch. 56, 284). Violetrote Krystalle (aus Wasser + Bromwasserstoffsäure). Verliert über  $\text{P}_2\text{O}_5$  kein Wasser; in Wasser mit roter Farbe löslich; die Lösung wird allmählich orange unter Bildung von cis- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2]\text{Br}_2$  (P., B. 40, 3832). Beim Erhitzen auf 100–120° oder beim Eindampfen der wäbr. Lösung mit etwas Bromwasserstoffsäure zur Trockne wird cis- $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br}$  gebildet (P., B. 40, 3837). Beim Eindampfen mit wäbr. Bromwasserstoffsäure und  $\text{HgBr}_2$  entsteht (unter Umlagerung) trans- $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br} + \text{HgBr}_2$  (P., Z. a. Ch. 56, 286). Bei der Einw. von Wasser und Pyridin entsteht  $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2(\text{OH})]\text{Br}_2$  (P., B. 40, 3834). —  $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2]\text{Br}_2[\text{Cr}(\text{SCN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ . Violetrote Nadeln. Wird durch Licht zersetzt. Verliert über  $\text{P}_2\text{O}_5$  allmählich Wasser unter gleichzeitiger Zers. Unlöslich in Wasser, Äther, sehr leicht löslich in Alkohol (P., B. 40, 3834). ● ● — ● Hydroxo-aquodiäthylendiaminchromisalze  $[\text{Cr en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Ac}_2$  und Hydroxobisaquodiäthylendiaminchromisalze  $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2(\text{OH})]\text{Ac}_2$ . Zur Stereoisomerie derselben vgl. PFEIFFER, Z. a. Ch. 56, 261. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{OH} \\ \text{en} & \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Cr} \right] \text{Ac}_2$  und  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{O}_2\text{H}_2 \\ \text{en} & \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Cr} \right] \text{Ac}_2$ .  $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2(\text{OH})]\text{Cl}_2$ . B. Aus einer konz. wäbr. Lösung von cis- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2]\text{Cl}_2$  mit überschüssigem Pyridin (P., Z. a. Ch. 56, 247). Rote Krystalle. Verliert beim Trocknen neben  $\text{CaCl}_2$  kein Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. —  $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2(\text{OH})]\text{Br}_2$ . B. Aus 1 g cis- $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H})_2]\text{Br}_2$ , 1,5 ccm Wasser

*Stehc Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

und 0,8 ccm Pyridin (P., B. 40, 3834). Aus  $cis-[Cr en_2(O_2H_2)_2]Br_2$  und Pyridin (P., B. 40, 3830, 3835). Bordeauxrote Krystalle. Verliert über  $P_2O_5$  kein Wasser; in Wasser mit tieferer Farbe leicht löslich, unlöslich in Alkohol, Äther; die wäbr. Lösung reagiert nicht alkalisch (P., B. 40, 3835). Beim Erhitzen auf  $100-120^\circ$  bildet sich  $[Cr_2 en_4(OH)_4]Br_2$  (S. 239), daneben entsteht etwas  $[Cr en_2]Br_2$  (P., Z. a. Ch. 56, 273; 58, 281). Bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure entsteht  $cis-[Cr en_2(O_2H_2)_2]Br_2$  (P., B. 40, 3835). —  $[Cr en_2(O_2H_2)(OH)]I_2$ . Bordeauxrote Krystalle. Verliert über  $P_2O_5$  kein Wasser. In Wasser ziemlich leicht löslich (P., Z. a. Ch. 58, 247). —  $[Cr en_2(OH_2)(OH)]S_2O_8$ . Bordeauxrote Nadelchen. Schwer löslich in Wasser (P., Z. a. Ch. 58, 245). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} en & Cr & OH_2 \\ HO & en \end{smallmatrix} \right] Ac_2$ .

$[Cr en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ . B. Man läßt  $trans-[Cr en_2Br_2]Br$  oder  $trans-[Cr en_2Cl_2]Cl$  in wäbr. Lösung stehen und behandelt die Lösung des entstandenen trans-Diaquosalzes mit KBr und Pyridin (P., Z. a. Ch. 56, 265; 58, 253). Aus einer wäbr. Lösung von  $trans-[Cr en_2(O_2H_2)_2]Br_2$  und überschüssigem Pyridin (P.). Fleischfarbene Blättchen. Bleibt bei  $110-120^\circ$  unverändert. In Wasser mit gelbroter Farbe leicht löslich. Die wäbr. Lösung reagiert neutral. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht  $trans-[Cr en_2(O_2H_2)_2]Br_2$ . —  $[Cr en_2(OH_2)(OH)]I_2$ . B. Aus einer wäbr. Lösung des entsprechenden Bromids durch KI (P., Z. a. Ch. 58, 255). Auf Zusatz von KI zur konz. wäbr. Lösung von  $trans-[Cr en_2(OH_2)_2]Cl_2$  (P., Z. a. Ch. 58, 232, 250). Fleischfarbene Blättchen. In Wasser sehr wenig löslich. —  $[Cr en_2(OH_2)(OH)]S_2O_8$ . Fleischfarbene Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (P., Z. a. Ch. 58, 226). ● — ● Diaquodithyldiaminchromisalz  $[Cr en_2(OH_2)_2]Ac_2$  und Dibisaquodithyldiaminchromisalz  $[Cr en_2(O_2H_2)_2]Ac_2$ . Zur Stereoisomerie derselben vgl. PFEIFFER, Z. a. Ch.

56, 261. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} en & Cr & O_2H_2 \\ O_2H_2 & en \end{smallmatrix} \right] Ac_2$ .  $[Cr en_2(O_2H_2)_2]Cl_2$ . B. Man verreibt  $cis-[Cr en_2(OH_2)(OH)]S_2O_8$  mit konz. Salzsäure (P., Z. a. Ch. 58, 240). Über Bildung durch Umlagerung aus  $trans-[Cr en_2(OH_2)_2]Cl_2$  s. P., Z. a. Ch. 58, 267; 58, 250. Orangerote Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit Orangefarbe und saurer Reaktion (P., Z. a. Ch. 58, 240). —  $[Cr en_2(O_2H_2)_2]Br_2$ . B. Durch Übersichten von  $cis-[Cr en_2(O_2H_2)(OH)]Br_2$  mit konz. Bromwasserstoffsäure (P., B. 40, 3836; Z. a. Ch. 58, 226). Eine wäbr. Lösung entsteht bei der Einw. von Wasser auf  $cis-[Cr en_2Br_2]Br$  und auf  $cis-[Cr en_2(O_2H_2)Br]Br_2$  (P., B. 40, 3832, 3838; Z. a. Ch. 56, 264; 58, 229). Orangerote Tafeln. Verliert über  $P_2O_5$  kein Wasser; sehr leicht löslich in Wasser mit orangefarbener Farbe und saurer Reaktion (P., B. 40, 3836). Geht, trocken auf  $100-120^\circ$  erhitzt, in  $cis-[Cr en_2Br_2]Br$  über; gibt mit wäbr. Bromwasserstoffsäure beim einwöchigen Stehen  $cis-[Cr en_2(O_2H_2)Br]Br_2$ , beim Eindampfen  $cis-[Cr en_2Br_2]Br$  (P., B. 40, 3836). Bei ca. 2-wöchigem Stehen der wäbr. Lösung neben rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht unter Umlagerung  $trans-[Cr en_2Br_2]Br + HBr + 2H_2O$  (P., Z. a. Ch. 58, 242). Liefert bei der Einw. von Pyridin  $cis-[Cr en_2(O_2H_2)(OH)]Br_2$  (P., B. 40, 3830, 3835). —  $[Cr en_2(O_2H_2)_2][Cr(C_2O_4)_3] + 7H_2O$ . Violettbraune Blättchen. Gibt über  $P_2O_5$ ,  $7H_2O$  ab. Schwer löslich in Wasser (P., Z. a. Ch. 58, 243). —  $[Cr en_2(O_2H_2)_2][Cr(SCN)_6] + H_2O$ . Erdbeerfarbiges Pulver. Gibt über  $P_2O_5$  Wasser unter Zersetzung ab (P., Z. a. Ch. 58, 242). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} en & Cr & OH_2 \\ H_2O & en \end{smallmatrix} \right] Ac_2$  und

$\left[ \begin{smallmatrix} en & Cr & O_2H_2 \\ H_4O_2 & en \end{smallmatrix} \right] Ac_2$ .  $[Cr en_2(OH_2)_2]Cl_2$ . B. Man verreibt  $trans-[Cr en_2(OH_2)(OH)]Br_2$  mit konz. Salzsäure, fällt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure um und wäscht die erhaltenen Krystalle (saures Chlorid?) mit Alkohol (P., Z. a. Ch. 58, 249). Orangebraunes Pulver. In Wasser leicht löslich mit Orangefarbe und saurer Reaktion; aus der Lösung fällt KI  $trans-[Cr en_2(OH_2)(OH)]I_2$  (P., Z. a. Ch. 58, 232, 249). Geht beim Erwärmen in festem Zustand oder beim Eindampfen in salzsaure Lösung in  $trans-[Cr en_2Cl_2]Cl$  über (P., Z. a. Ch. 56, 263; 58, 250). Läßt man die wäbr. Lösung  $2\frac{1}{2}$  Tage stehen oder kocht sie einmal auf, so erfolgt Umlagerung und man erhält beim darauffolgenden Eindampfen mit Salzsäure nun  $cis$ -Dichlorosalz (P., Z. a. Ch. 56, 267; 58, 250; vgl. P., B. 37, 4284). —  $[Cr en_2(OH_2)_2]Br_2$ . B. Aus dem wasserreicheren Salz (s. u.) beim Stehen über  $P_2O_5$  oder durch Behandlung mit Alkohol (P., Z. a. Ch. 58, 231, 252). Hellrötlichbraunes Pulver. —  $[Cr en_2(O_2H_2)_2]Br_2$  oder  $[Cr en_2(OH_2)_2]Br_2 + 2H_2O$ . B. Man verreibt  $trans-[Cr en_2(OH_2)(OH)]Br_2$  mit konz. Bromwasserstoffsäure (P., Z. a. Ch. 58, 251). Eine wäbr. Lösung entsteht bei der Einw. von Wasser auf  $trans-[Cr en_2Br_2]Br$  (P., Z. a. Ch. 56, 264, 288; 58, 231, 254). Orangebraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit Orangefarbe und saurer Reaktion; gibt über  $P_2O_5$  oder bei Behandlung mit Alkohol  $2H_2O$  ab (P., Z. a. Ch. 58, 252). Beim Erhitzen des trocknen Salzes auf  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  entsteht ein Gemenge von  $cis$ - und  $trans-[Cr en_2Br_2]Br$ ; beim Eindampfen mit wäbr. Bromwasserstoffsäure entsteht  $trans-[Cr en_2Br_2]Br$  (P., Z. a. Ch. 58, 238, 253). Gibt bei der Einw. von Pyridin  $trans-[Cr en_2(OH_2)(OH)]Br_2$  (P., Z. a. Ch. 56, 265; 58, 231, 232, 254). ● ●

● Tetraäthylendiamindichromisalz  $[Cr_2 en_4(OH)_4]Ac_4 = \left[ \begin{smallmatrix} en & Cr & HO \\ HO & Cr & en \end{smallmatrix} \right] Ac_4$ . Zur Formulierung vgl. PFEIFFER, Z. a. Ch. 56, 274; 58, 275.

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

276. —  $[\text{Cr}_2\text{en}_2(\text{OH})_2]\text{Br}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Erhitzen von  $\text{cis-}[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)(\text{OH})]\text{Br}_2$  auf  $100-120^\circ$  (P., Z. a. Ch. 56, 273; 58, 281). Aus  $\text{cis-}[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)\text{Br}]\text{Br}_2$  oder  $\text{cis-}[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}_2$  in Wasser durch Pyridin im Laufe mehrerer Tage (P., Z. a. Ch. 58, 273, 280). Blauviolette Krystalle. In Wasser rotviolett mit neutraler Reaktion löslich; konz. Säuren verursachen in dieser Lösung zunächst keine Veränderung; beim längeren Stehen oder Erhitzen mit konz. Chlorwasserstoffsäure entsteht  $\text{cis-}[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (P., Z. a. Ch. 58, 281, 283). —  $[\text{Cr}_2\text{en}_2(\text{OH})_2]\text{I}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Blauviolette Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe (P., Z. a. Ch. 58, 285). ● ●

$[\text{Cr en}_2][\text{Cr}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$  s. S. 234. —  $[\text{Cr en}_2][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{aq}$  s. S. 234. —  $1\text{Cr}^{\text{III}} 1\frac{1}{2}\text{en}$  usw.  
 $[\text{Cr en}_2][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$  s. S. 235. —  $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2][\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  s. S. 235. —  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$   
 $[\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{aq}$  s. S. 236. —  $2[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{H} + 3\text{en}$  (?) (NORDENSKJÖLD, Z. a. Ch. 1, 135; vgl. WERNER, RICHTER, Z. a. Ch. 15, 250; Gmel.-Kraut 3, Abt. 1, 589). —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2][\text{Cr}(\text{SCN})_6]'$  (cis- und trans-Form) s. S. 237. — ● Hexa-

äthylendiaminhexoltetrachromisalz  $[\text{Cr}_4\text{en}_6(\text{OH})_6]\text{Ac}_6 = [\text{Cr}(\text{HO Cr en}_2)_3]\text{Ac}_6$ .

—  $[\text{Cr}_4\text{en}_6(\text{OH})_6]\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Erwärmen von partiell entwässertem Chromalaun mit Äthylendiaminhydrat entsteht das entsprechende Sulfat neben triäthylendiaminchromisulfat, das man nebst Kaliumsulfat durch Lösen in Wasser entfernt; man behandelt das Sulfat mit Salzsäure (PFEIFFER, Z. a. Ch. 58, 286, 287; vgl. P., Z. a. Ch. 29, 131; 58, 277 Anm.). Rote Nadelchen. In Wasser leicht löslich; liefert bei längerer Einw. von konz. Salzsäure  $\text{cis-}[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (P., Z. a. Ch. 58, 288, 289). —  $[\text{Cr}_4\text{en}_6(\text{OH})_6]\text{Br}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Rote Nadelchen. In Wasser leicht löslich (P., Z. a. Ch. 58, 290; vgl. P., Z. a. Ch. 29, 131; 58, 277 Anm.).

—  $[\text{Cr}_4\text{en}_6(\text{OH})_6]\text{I}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Rote Nadelchen. Schwer löslich in Wasser (P., Z. a. Ch. 58, 292). —  $[\text{Cr}_2\text{en}_2(\text{OH})_2]\text{I}_2 + 2\text{HgI}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Blaßrötlichgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser (P., Z. a. Ch. 58, 293). —  $[\text{Cr}_4\text{en}_6(\text{OH})_6](\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Rote Nadelchen. Fast unlöslich in Wasser (P., Z. a. Ch. 58, 286, 295). —  $[\text{Cr}_4\text{en}_6(\text{OH})_6](\text{S}_2\text{O}_8)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Rote Nadeln. In Wasser sehr wenig löslich (P., Z. a. Ch. 58, 295). —  $[\text{Cr}_4\text{en}_6(\text{OH})_6](\text{CrO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Bräunlichroter Niederschlag. In Wasser sehr wenig löslich (P., Z. a. Ch. 58, 296).

—  $[\text{Cr}_4\text{en}_6(\text{OH})_6](\text{NO}_3)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Rote Nadelchen. In Wasser leicht löslich (P., Z. a. Ch. 58, 294). —  $[\text{Cr}_2\text{en}_2(\text{OH})_2](\text{SCN})_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Rote Nadeln. In Wasser schwer löslich (P., Z. a. Ch. 58, 293; vgl. P., Z. a. Ch. 29, 133; 58, 277 Anm.). ● ● —  $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)\text{Br}][\text{Cr}(\text{SCN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$  s. S. 237. —  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Cr}(\text{O}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$  s. S. 236. —  $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 7\text{H}_2\text{O}$  s. S. 238. —  $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)][\text{Cr}(\text{SCN})_6] + \text{H}_2\text{O}$  s. S. 238. —  $2[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{SCN})_2] + \text{en}$  (?) (NORDENSKJÖLD, Z. a. Ch. 1, 140; vgl. WERNER, RICHTER, Z. a. Ch. 15, 273, 275).

$[\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + \text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Man überschichtet Kaliumchromoxalat  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  mit wäßr. Äthylendiaminlösung, erhitzt bis zum Sieden, filtriert von ausgeschiedenem Niederschlag und sättigt das Filtrat mit KI; nach kurzer Zeit entsteht ein violetter Niederschlag, der aus wäßr. Lösung mit KI umgefällt und aus wenig Wasser von  $70^\circ$  umkrystallisiert wird (SCHWARZ, Inaug.-Dissertation [Zürich 1903]). Man schüttelt  $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (S. 236) mit einer konz. KI-Lösung und läßt das Filtrat krystallisieren (PFEIFFER, A. 342, 294). Violetrote Krystalle. Leicht löslich in 4 Tln. Wasser von  $13^\circ$ , unlöslich in Alkohol und Äther (SCH.). —  $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br} + \text{HgBr}_2$  s. S. 236. —  $[\text{Cr en}_2\text{I}_2]\text{I} + \text{HgI}_2$  s. S. 236. —  $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{I} + \text{HgI}_2$  s. S. 237. —  $[\text{Cr}_4\text{en}_6(\text{OH})_6]\text{I}_6 + 2\text{HgI}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  s. o. —  $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{SbCl}_5$  s. S. 235.

$[\text{Mo}(\text{SCN})_6](\text{enH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (?) (vgl.: MAAS, SAND, B. 41, 1509, 1861, 3368; ROSENHEIM, B. 42, 150). Gelbe Prismen. F:  $128^\circ$  (Zers.) (M., S., B. 41, 1509). —  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6](\text{enH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{en}$  (?) (vgl.: MAAS, SAND, B. 40, 4511; 41, 1509, 1861, 3368; ROSENHEIM, B. 42, 150). Gelbe Blättchen (M., S., B. 40, 4511).

$[(\text{UO}_2)\text{Cl}_4]\text{enH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe hygroscopische, prismatische Krystalle. F:  $219^\circ$  U (unscharf) (GROSSMANN, SCHÜCK, Z. a. Ch. 50, 26). —  $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)]\text{enH}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Hellgelbe sechseckige Krystalle. Zersetzungspunkt  $285^\circ$ . In kaltem Wasser sehr wenig löslich, in absol. Alkohol unlöslich (G., SCH., Z. a. Ch. 50, 30). —  $[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_4]\text{enH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Vierseitige, grüngelbe, stark fluoreszierende Säulen. F:  $215^\circ$  (unscharf) (G., SCH., Z. a. Ch. 50, 30).

$[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2]\text{enH}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Schwach rosafarbte Krystalle (GROSSMANN, SCHÜCK, Mn Z. a. Ch. 50, 27). Triklin pinakoidal (STEINMETZ, Z. a. Ch. 50, 27; ROSICKÝ, Z. Kr. 46,

<sup>1)</sup> Zur Konstitution dieses Salzes vgl. die nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) erschienene Abhandlung von WERNER, B. 49, 1539.

**Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.**



357, 361). D: 1,941 (R.). —  $[Mn(SCN)_4]enH_2 + 2 H_2O$ . Platten (aus Wasser). F: 186° (G., SCH., Z. a. Ch. 50, 22).

**Fe**  $[Fe(SO_4)_2]enH_2 + 4 H_2O$ . Hellgrüne tafelförmige Krystalle (GROSSMANN, SCHÜCK, Z. a. Ch. 50, 26). Triklin pinakoidal (STEINMETZ, Z. a. Ch. 50, 26; ROSICKÝ, Z. Kr. 46, 357, 358). D: 1,987 (R.). —  $[Fe(SCN)_4]enH_2 + 4 H_2O$ . Bräunliche Nadeln. F: 105°. Wird durch Oxydation an der Luft schnell schwarz (G., SCH., Z. a. Ch. 50, 23).

**Co**  $[Co en_3]SO_4$ . B. Bei Zusatz von Äthylendiamin zu einer  $CoSO_4$ -Lösung (WERNER, Z. a. Ch. 21, 229). Gelblich-fleischfarbener Niederschlag. In Wasser schwer löslich. —  $CoCl_2 + 2 en + 4 HCl$ . Blaue Tafeln (KURNAKOW, Z. a. Ch. 17, 215). —  $CoCrO_4 + 2 en = [Co en_2]CrO_4$ . Goldgelbe Nadeln (PARRAVANO, PASTA, G. 37 II, 259). —  $[CoCl_4]enH_2 + 6 H_2O$ . Hellgrüne Nadeln. F: 254° (GROSSMANN, SCHÜCK, Z. a. Ch. 50, 24). —  $[CoBr_4]enH_2 + 2 H_2O$ . Hellblaue verwitternde Nadeln. Zersetzt sich in wäßr. Lösung (G., SCH.). —  $[Co(SO_4)_2]enH_2 + 4 H_2O$ . Hellrosafarbene Krystalle (G., SCH.). Triklin (STEINMETZ, Z. a. Ch. 50, 27). —  $[Co(SCN)_4]enH_2 + 2 H_2O$ . Dunkelblaue Nadeln. F: 82° (G., SCH.). ● ●

**Co<sup>III</sup>:**  
**3 en** ● Triäthylendiaminkobaltisalze, „Äthylendiaminluteokobaltisalze“  $[Co en_3]Ac_3$ . Elektrische Leitfähigkeit: WERNER, HERTY, Ph. Ch. 38, 337. —  $[Co en_3]Cl_3 + 3 H_2O$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 5 g  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$  mit 40 ccm Wasser und 5–8 g Äthylendiaminhydrat; man fällt mit absol. Alkohol (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 39, 8). Bei längerem Stehenlassen einer oxydierten Kobaltochloridlösung in wäßr. Äthylendiamin (Jö.). Gelbbraune Krystalle (aus Wasser) (Jö.). Ditrigonal skalenoedrisch (JÄGER, Z. Kr. 39, 546). Verliert alles  $H_2O$  bei 100° (Jö.). F: 256° (GROSSMANN, SCHÜCK, B. 39, 1899). D<sup>17</sup>: 1,542 (JÄ.). Löst sich sehr leicht in Wasser mit intensiv gelbbrauner Farbe (Jö.). Wird durch Kochen mit Natronlauge und ebenso durch salpetrige Säure nicht angegriffen; Schwefelammonium bewirkt erst nach einiger Zeit eine Fällung; frisch gefälltes Silberoxyd bewirkt die Bildung eines stark alkalisch reagierenden Hydroxyds (Jö.). Geht durch Abdampfen mit verd. Salpetersäure in das entsprechende Nitrat über (Jö.). —  $2 [Co en_3]Cl_3 + CuCl_2 + 2 H_2O$ . Gelbbraune Prismen (KURNAKOW, Z. a. Ch. 17, 225, 226). —  $[Co en_3]Cl_3 + CuCl_2 + H_2O$ . Gelbbraune Tafeln (Ku., Z. a. Ch. 17, 225). —  $2 [Co en_3]Cl_3 + CoCl_2 + 4 H_2O$ . Smaragdgrüne Nadeln oder Prismen (WERNER, BRÄUNLICH, Z. a. Ch. 22, 155). —  $[Co en_3]Cl_3 + CoCl_2 + 5 H_2O$ . Grüne Nadeln (Ku., Z. a. Ch. 17, 223). —  $2 [Co en_3]Cl_3 + 3 PtCl_2$ . Rotbraune Tafeln (aus heißer verd. Salzsäure). F: 63°. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (Jö., J. pr. [2] 39, 13). —  $2 [Co en_3]Cl_3 + 3 PtCl_2 + 12 H_2O$ . Ledergelber krystallinischer Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln und Prismen bestehend. Verliert bei 100° alles Wasser. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Löslich in verd. Salzsäure (Jö., J. pr. [2] 39, 10, 12). —  $[Co en_3]Br_3 + 2 H_2O$ . Gelbe Nadeln. F: 271° (Zers.). Leicht löslich in Wasser (GROSSMANN, SCHÜCK, B. 39, 1899). —  $[Co en_3]Br_3 + 3 H_2O$ . Gelbe Nadelchen. Verliert bei 100° das Wasser. 2 ccm einer bei 16° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,0866 g wasserfreies Salz (PFEIFFER, GASSMANN, A. 346, 59; vgl. P., Z. a. Ch. 58, 299). —  $[Co en_3]I_3 + H_2O$ . Gelbe Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 100° das Wasser. 2 ccm einer bei 16° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,0507 g wasserfreies Salz (P., GA., A. 346, 60; vgl. P., Z. a. Ch. 58, 299). —  $[Co en_3]I_3 + 2 I_2$ . Schwarze tafel- oder nadel-förmige Krystalle (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Pyridin mit gelber Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Säuren (P., TILGNER, Z. a. Ch. 58, 440). —  $[Co en_3](NO_3)_3$ . Orange- bis blutrote Krystalle (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 39, 14). Rhombisch bipyramidal (JÄGER, Z. Kr. 39, 548). D<sup>17</sup>: 1,694 (JÄ.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in verd. Salpetersäure (Jö.). —  $[Co en_3](SCN)_3$ . Glänzende dunkelgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 211° (GROSSMANN, SCHÜCK, B. 39, 1898). 2 ccm einer bei 16° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,0406 g Salz (PFEIFFER, GASSMANN, A. 346, 61). —  $[Co en_3][Cr(CN)_6] + 2 H_2O$ . Dunkelgelbe Nadeln. Verliert das Wasser bei 100° (P., HAIMANN, A. 346, 75). —  $[Co en_3][Cr(C_2O_4)_3] + 6 H_2O$ . Braune Krystalle (P., TRIESCHMANN, A. 346, 54). —  $[Co en_3][Co(C_2O_4)_3] + aq$ . Grüner krystallinischer Niederschlag (P., Tr., A. 346, 58). ● ●

**Co<sup>III</sup>:**  
**2 en** ● Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze  $[Co en_2Cl_2]Ac$ . Zur Stereoisomerie derselben vgl. WERNER, Z. a. Ch. 3, 299; B. 34, 1705. Elektrische Leitfähigkeit: WERNER, HERTY, Ph. Ch. 38, 341, 343. — a) cis-Reihe, 1,2-Salze, „Äthylendiamindichlorovioleokobaltisalze“  $\begin{bmatrix} en & Cl \\ en & Co & Cl \end{bmatrix} Ac$ .  $[Co en_2Cl_2]Cl$ . B. Man dampft eine Lösung von 5 g bei 100° getrocknetem trans- $[Co en_2Cl_2]Cl$  in 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 102–103° und löst dann mit wenig kaltem Wasser, noch vorhandenes nicht umgelagertes trans- $[Co en_2Cl_2]Cl$  heraus; das so gewonnene, amorphe wasserhaltige Salz (s. u.), löst man in Wasser und fällt mit Alkohol & Äther (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 41, 448). Violette Nadeln. Zeigt Dichroismus rosenrot-blauviolett. Beim Verdampfen der Lösung in verd. Salzsäure entsteht trans- $[Co en_2Cl_2]Cl$ . —  $[Co en_2Cl_2]Cl + H_2O$ . Violetter

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

amorpher Niederschlag. Verliert bei 100° allmählich das Wasser, nimmt es aber an feuchter Luft wieder auf. 1 Tl. löst sich in ca. 25 Tln. kalten Wassers. In Alkohol unlöslich (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 41, 449). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Violetter schuppiger Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (J., *J. pr.* [2] 41, 452). —  $2[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Glänzender violetter Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend (J., *J. pr.* [2] 41, 451). —  $2[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Violetter krystallinischer Niederschlag (J., *J. pr.* [2] 41, 450). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Violetter Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Fast unlöslich in kaltem Wasser (J., *J. pr.* [2] 41, 453). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ . Glänzender violetter Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend (J., *J. pr.* [2] 41, 452). — b) trans-

Reihe, 1.6-Salze. „Äthylendiamindichloropraseokobaltsalze“  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Co} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & & \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Ac}$ .

$[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . B. Man leitet durch ein Gemisch von 600 g 10%igem Äthylendiamin, 500 g Wasser und 160 g  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  während 6 Stunden einen kräftigen Luftstrom, gibt dann 350 ccm konz. Salzsäure hinzu und dampft auf die Hälfte ein (WERNER, *B.* 34, 1733; vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 39, 16; W., BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* 22, 123); das nach einigen Stunden (W.) abgeschiedene saure Chlorid  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (s. u.) wird abgesaugt, erst mit Salzsäure, dann mit Äther-Alkohol und zuletzt mit absol. Alkohol und Äther gewaschen, wobei Salzsäure und Wasser fortgehen (J., *J. pr.* [2] 39, 16). Aus cis- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  durch Verdampfen seiner Lösung in verd. Salzsäure (J., *J. pr.* [2] 41, 449). Chromgrüne Krystalle. Löslich in 3–4 Tln. Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (J., *J. pr.* [2] 39, 17). Die wäbr. Lösung wird beim längeren Stehen oder Erhitzen auf 100° dunkelviolet unter Umwandlung in cis- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (J., *J. pr.* [2] 39, 17, 18; 41, 448). Natronlauge ändert die grüne Farbe der Lösung in violettrot, scheidet aber erst bei sehr langem Erhitzen etwas Kobalthydroxyd ab. Durch  $\text{AgNO}_3$  wird in der Kälte aus der frisch bereiteten Lösung nur  $\frac{1}{2}$  des Chlors als  $\text{AgCl}$  gefällt; beim Schütteln der wäbr. Lösung von  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit frisch gefälltem Silberoxyd wird alles Chlor als  $\text{AgCl}$  abgeschieden unter Bildung einer carmoisinroten, stark basischen Lösung (J., *J. pr.* [2] 39, 19, 20). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Große, dunkelgrasgrüne, dichroitische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Unlöslich in konz. Salzsäure. Verliert beim Behandeln mit Ätheralkohol, schneller mit absol. Alkohol und beim Erhitzen auf 100° Salzsäure und Wasser. Durch  $\text{AgNO}_3$  wird die Hälfte des Chlors als  $\text{AgCl}$  gefällt (J., *J. pr.* [2] 39, 24). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Malachitgrüner krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Löst sich in kochender verd. Salzsäure mit schwarzvioletter Farbe und krystallisiert beim Erkalten in dunkelgrünen Krystallen (J., *J. pr.* [2] 39, 21). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{SbCl}_5$ . Grünes mikrokrySTALLINES Pulver. Unlöslich in Wasser (PFEIFFER, TAFUACH, *Z. a. Ch.* 49, 438). —  $2[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Dunkelgrüner Niederschlag, aus glänzenden mikroskopischen Tafeln bestehend (J., *J. pr.* [2] 41, 440). —  $2[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Hellgrüner Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (J., *J. pr.* [2] 39, 22). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Br}$  (über KOH). Mattgrünes Pulver (J., *J. pr.* [2] 41, 441). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Grüne Nadeln. Nicht ganz so schwer löslich wie das entsprechende cis-Dithionat (J., *J. pr.* [2] 39, 19; 41, 440). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ . Smaragdgrüne, dünne, mikroskopische Tafeln. In Wasser viel schwerer löslich als das Chlorid (J., *J. pr.* [2] 39, 23). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{SCN}$ . Smaragdgrüne, mikroskopische, sechsseitige Platten (aus Wasser) (WERNER, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* 22, 153). —  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2][\text{Cren}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ . B. Aus trans- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  und  $[\text{Cren}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + \text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$  (S. 239) in Wasser (PFEIFFER, *A.* 342, 304). Violette Blättchen. Bei Behandlung mit KI-Lösung entstehen trans- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{I}$  und  $[\text{Cren}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + \text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$ . ● ● ● Dibromodiäthylendiaminkobaltisalze  $[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Ac}$ . Elektrische Leitfähigkeit: PETERSEN, *Ph. Ch.* 22, 418; vgl. WERNER, HERTY, *Ph. Ch.* 38, 331. — a) cis-Form, 1.2-Salz, „Äthylendiamindibromovioleokobaltsalz“

$[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Br} = \left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Co} & \text{Br} \\ \text{en} & & \text{Br} \end{smallmatrix} \right] \text{Br}$ . B. Entsteht durch wiederholtes Eindampfen der wäbr.

Lösung von trans- $[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Br}$  (GERB, *H.* 37, 43; C. 1905 I, 1310). Violett-schwarze Krystalle. Löslich in 250 Tln. kaltem Wasser. — b) trans-Reihe, 1.6-Salze, „Äthylendiamindibromopräseokobaltsalze“  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Co} & \text{Br} \\ \text{Br} & & \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Ac}$ .  $2[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Lange, glänzende, gelbgrüne Nadeln. Verliert das Wasser bei 100° oder beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 41, 446). —  $[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Br}$  (bei 100°). B. Durch zweimaliges Eindampfen von trans- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit dem 5-fachen Gewicht konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 100° oder besser durch Zerreiben von trans- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser, Versetzen des roten Filtrats mit konz. Bromwasserstoffsäure, Eindampfen zur Trockne und Trocknen des zerriebenen Rückstandes während 24 Stunden bei 102–105° (J., *J. pr.* [2] 41, 442). Zeisiggrüne Krystalle. Löst sich in etwa 25 Tln. kalten Wassers. Unlöslich in absol. Alkohol. Die wäbr. gelbgrüne Lösung wird beim Erwärmen bis zum Sieden tiefrot. —  $[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Br} + \text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Breite, glänzende, smaragdgrüne Blätter. Gibt an Wasser sofort HBr

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

ab (J.). —  $[Co en_2 Br_2] Br + Hg Br_2$ . Körnig-krystallinischer hellgelbgrüner Niederschlag (J.). —  $2 [Co en_2 Br_2] Br + Pt Br_4$ . Braungelber krystallinischer Niederschlag (J.). —  $[Co en_2 Br_2]_2 S_2 O_8$ . Grasgrüne glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (J.). —  $[Co en_2 Br_2] NO_3$ . Glänzende, grüne, mikroskopische Tafeln. In kaltem Wasser schwer löslich (J.). —  $[Co en_2 Br_2] SCN + H_2 O$ . Grüner krystallinischer Niederschlag (GROSSMANN, SCHÜCK, B. 39, 1900). ● ● — ● Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalz  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2] Ac$ . Zur Konstitution und Konfiguration derselben vgl. WERNER, B. 40, 769. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze  $\begin{bmatrix} en & O \cdot NO \\ en & O \cdot NO \end{bmatrix} Ac$ .  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2] Br$ . B. Aus cis- $[Co en_2 (OH)_2] OH] Br_2$  (S. 245) oder besser aus cis- $[Co en_2 (OH)_2] Br_2$  (S. 246) mit  $NaNO_2$  in essigsaurer Lösung (W., B. 40, 780). Braunrote Krystalle (aus Wasser +  $KBr$ ). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Geht beim Stehen in cis-Dinitrodiäthylendiaminkobaltbromid  $[Co en_2 (NO_2)_2] Br$  über. Wird durch Halogenwasserstoffäuren momentan unter Entwicklung von salpetriger Säure in cis-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalz verwandelt. —  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2] I$ . Mikrokrystallinischer brauner Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser (W.). —  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2]_2 S_2 O_8$ . Braune Nadelchen. Fast unlöslich in Wasser (W.). —  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2] NO_3$ . Rothbraune Krystalle (W.). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze  $\begin{bmatrix} en & O \cdot NO \\ ON \cdot O & Co \end{bmatrix} Ac$ .  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2] Cl$ . B. Aus trans- $[Co en_2 (OH)_2 (OH)] Cl_2$  (S. 245) oder aus trans- $[Co en_2 (OH)_2] Cl_2$  (S. 246) und  $NaNO_2$  in Essigsäure (W., B. 40, 782). Gelbrotes Krystallpulver. In Wasser leicht löslich. Geht beim Stehen in trans-Dinitrodiäthylendiaminkobaltchlorid  $[Co en_2 (NO_2)_2] Cl$  über. Mineralsäuren liefern sofort unter Entwicklung von salpetriger Säure trans-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalz. —  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2] Br + H_2 O$ . Gelbrote Nadeln (W.). —  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2] I$ . Bräunlichrote Krystallnadeln (W.). —  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2]_2 S_2 O_8$ . Ziegelrote nadelige Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (W.). —  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2] NO_3$ . Dunkelbraunrote Kryställchen (W.). —  $[Co en_2 (O \cdot NO)_2] SCN$ . Gelbrote Nadeln (W.). ● ● — ● Chloronitrodiäthylendiaminkobaltisalze  $[Co en_2 Cl (NO_2)] Ac$ . Zur Konstitution und Konfiguration derselben vgl. WERNER, B. 34, 1707, 1712, 1717; 40, 770. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze  $\begin{bmatrix} en & Cl \\ en & NO_2 \end{bmatrix} Ac$ .  $[Co en_2 Cl (NO_2)] Cl$ . B. Man überschichtet 50 g vollkommen neutrales trans- $[Co en_2 Cl_2] Cl$  mit 125 g kaltem Wasser und rührt in der gebildeten Lösung mit Natriumnitrit-Stangen so lange herum, bis sie zu einem hellroten Brei von cis- $[Co en_2 Cl (NO_2)] Cl$  und cis- $[Co en_2 Cl (NO_2)] NO_3$  erstarrt ist; man filtriert das Salzgemisch ab und zerreibt es mit konz. Salzsäure (W., B. 34, 1734; W., GERB, B. 34, 1739). Blaßrote Nadeln (aus Wasser + Salzsäure). 1 Tl. löst sich in etwa 20 Tln. Wasser von 12° (W., G.). Geht mit konz. Salzsäure in der Kälte nach einigem Stehen, in der Wärme sofort in trans- $[Co en_2 Cl_2] Cl$  über (W., G.). —  $[Co en_2 Cl (NO_2)] Br$ . Rote Krystalle. Schwer löslich (W., G.; G., Jf. 37, 68; C. 1905 I, 1311). —  $[Co en_2 Cl (NO_2)] I$ . Roter krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser (W., G.). —  $[Co en_2 Cl (NO_2)] SO_4 H$ . Ziegelrotes Pulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser (W., G.). —  $[Co en_2 Cl (NO_2)] O \cdot NO$ . Rote Krystalle. Löslich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Umwandlung in  $[Co en_2 (NO_2)_2] Cl$  (W., G.). —  $[Co en_2 Cl (NO_2)] NO_3$ . Blaßrote Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (W., G., B. 34, 1740). Beim längeren Kochen der wäßr. Lösung erfolgt Umwandlung in trans- $[Co en_2 Cl (NO_2)] NO_3$  (W., B. 34, 1734; W., G.). Gibt mit Natriumnitrit oder Silbernitrit cis- $[Co en_2 (NO_2)_2] NO_3$  (W., G., B. 34, 1744). —  $[Co en_2 Cl (NO_2)] SCN$ . Dunkelziegelroter Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Schwer löslich in Wasser (W., G.). Wird durch heißes Wasser in  $[Co en_2 (NO_2) (SCN)] Cl$  (S. 244) umgelagert (W., G.; G. Jf. 37, 69; C. 1905 I, 1311). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze  $\begin{bmatrix} en & Cl \\ O_2 N & en \end{bmatrix} Ac$ .  $[Co en_2 Cl (NO_2)] Cl + H_2 O$ . Blaßrote Blättchen. Verwittert über  $H_2 SO_4$ ; wird bei 110° wasserfrei (W., B. 34, 1737). Verändert sich nicht beim Kochen mit Salzsäure (GERB, Jf. 37, 51). —  $[Co en_2 Cl (NO_2)] I$ . Bräunlich-orange gefärbte Krystalle (W., B. 34, 1736). —  $[Co en_2 Cl (NO_2)] NO_3$ . B. Durch mehrmaliges Eindampfen von cis- $[Co en_2 Cl (NO_2)] NO_3$  mit Wasser (W., B. 34, 1734). Durch Erhitzen von trans- $[Co en_2 (NO_2)_2] NO_3$  mit Salzsäure entsteht das saure Nitrat  $Co en_2 Cl (NO_2)] NO_3 + HNO_3$ , das beim Stehen im Exsiccator in neutrales Nitrat übergeht (W., B. 34, 1735). Orangebraune Krystalle. Monoklin prismatisch (JÄGER, Z. Kr. 39, 565).  $D_{10}^{20}$ : 1,814 (J.). Gibt mit Natriumnitrit oder Silbernitrit trans- $[Co en_2 (NO_2)_2] NO_3$  (W., B. 34, 1707, 1714). —  $[Co en_2 Cl (NO_2)] NO_3 + HNO_3$ . Rote Krystalle. Gibt beim längeren Stehen im Exsiccator  $HNO_3$  ab. Wird durch Wasser sofort zerlegt (W., B. 34, 1735). —  $[Co en_2 Cl (NO_2)] SCN$ . Nadelige Krystalle. In Wasser ziemlich schwer löslich (W., B. 34, 1737). ● ● — ● Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze  $[Co en_2 (NO_2)_2] Ac$ . Existieren in einer cis- und einer trans-Form; zur Konstitution und Konfiguration vgl. WERNER, B. 34, 1706; 40, 770. Bildungsweisen: Die Salze der cis- und trans-Reihe bilden sich nebeneinander: durch Einw. von Äthylendiamin auf  $[Co (NO_2)_6] K_3$

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

(W., B. 34, 1706); durch Einw. von Äthylendiamin auf  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)]\text{K}$  (W., B. 34, 1707); durch Einw. von Natriumnitrit auf  $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (W., B. 34, 1708); durch Einw. von Natriumnitrit oder Silbernitrit auf trans- sowie auf cis- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ; im letzten Fall wiegt cis-Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalz stark vor (W., B. 34, 1706, 1717; GERB, *JR.* 37, 43; C. 1905 I, 1310). Salze der trans-Reihe erhält man beim Durchleiten von Luft durch eine äthylendiaminhaltige Kobaltochloridlösung, welche mit Natriumnitrit versetzt worden ist (W., B. 34, 1707). cis- bzw. trans-Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalze entstehen: durch Umwandlung der ihrer Konfiguration entsprechenden cis- bzw. trans-Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalze  $[\text{Co en}_2(\text{O} \cdot \text{NO})_2]\text{Ac}$  beim Stehen, schneller beim Erwärmen oder Belichten (W., B. 40, 770, 780, 782); aus den ihnen konfiguratив entsprechend cis- bzw. trans-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltsalzen  $[\text{Co en}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Ac}$  mit Natriumnitrit oder Silbernitrit (W., B. 34, 1707; W., GERB, B. 34, 1741, 1744). Über Bildung von  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$  durch Umlagerung von cis- $[\text{Co en}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{O} \cdot \text{NO}$  beim Erwärmen mit Wasser s. W., GERB, B. 34, 1742. — *Darst.* Man erwärmt 20 g  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_2$  mit 50 g 10%igem Äthylendiamin auf ca. 66°, filtriert und trennt cis- und trans- $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{O} \cdot \text{NO}$ , von denen das cis-Salz in Wasser schwerer löslich ist, durch fraktionierte Krystallisation und Auslesen; die möglichst einheitlichen Fraktionen verwandelt man durch  $\text{HNO}_3$  in wäBr. Lösung in die entsprechenden Nitrate, welche nun durch weitere fraktionierte Krystallisation rein gewonnen werden können (W., HUMPHREY, B. 34, 1719, 1726; W., B. 40, 266). Die Salze der cis-Reihe sind im allgemeinen dunkler gefärbt und schwerer löslich als diejenigen der trans-Reihe: W., B. 34, 1708, 1715; W., H., B. 34, 1726. Elektrische Leitfähigkeit der Dinitrodiäthylendiaminsalze: W., H. Über Umlagerung von trans-Salzen in cis-Salze vgl.: W., B. 34, 1709; W., H., B. 34, 1731. Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalze zeigen [mit Ausnahme des Nitrits ( $\text{Ac} = \text{O} \cdot \text{NO}$ )] keine Nitritreaktion (W., B. 34, 1709). Beim Erhitzen mit Salzsäure gehen die Salze der cis-Reihe in grüne trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Ac}$  über, während diejenigen der trans-Reihe kirschrote trans-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltsalze  $[\text{Co en}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Ac}$  liefern (W., B. 34, 1709, 1718, 1735; 40, 770; W., H., B. 34, 1723, 1726, 1729). Über das Verhalten der beiden Reihen gegen Salpetersäure vgl.: W., B. 34, 1711, 1718; W., H., B. 34, 1722). — a) cis-Reihe, 1.2-Salze, „Äthylendiaminflavokobaltsalze“  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{NO}_2 \\ \text{Co} & \\ \text{NO}_2 & \end{smallmatrix} \right] \text{Ac}$ . B., *Darst.* und Allgemeines über Verhalten s. oben. —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ . Braune Tafeln (WERNER, HUMPHREY, B. 34, 1723). —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Goldbraune Nadeln (W., H.). —  $2[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefarbige Blättchen (W., H.). —  $2[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Mikroskopische Prismen (W., H.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$ . Dunkelbraune (W., H.) monoklinprismatische dünne Tafeln oder dicke Prismen (JÄGER, Z. Kr. 39, 558).  $D^{18}_D$ : 2,001 (J.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{I}$ . Rotbraune Prismen (W., H.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{SO}_4$ . Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (W., H.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ . Dimorph: dunkelbraune Prismen oder hellbraune Nadeln (W., H.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ . Hellbraune Prismen. Monoklin prismatisch (JÄGER, Z. Kr. 39, 564).  $D^{18}_D$ : 1,813 (J.). 2 g brauchen 200 ccm Wasser zur Lösung (W., H.). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze, „Äthylendiaminroceokobaltsalze“  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{NO}_2 \\ \text{O}_2\text{N} & \text{Co} & \text{NO}_2 \\ & \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Ac}$ . B., *Darst.* und Allgemeines über Verhalten s. oben. —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Hellgelbe Prismen (aus Wasser). Verwittert an der Luft (WERNER, HUMPHREY, B. 34, 1728). —  $2[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Braune Tafeln (W., H.). —  $2[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Hellgelbe Nadeln (W., H.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$  (W., H.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{I}$ . Hellbraune Krystalle (W., H.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{O} \cdot \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Braungelbe Krystalle, die rasch verwittern und citronengelb werden (W., H.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ . Gelbe Tafeln. Monoklin prismatisch (JÄGER, Z. Kr. 39, 564).  $D^{18}_D$ : 1,849 (J.). Viel schwerer löslich als das Nitrit; in 100 Tln. heißem Wasser lösen sich ca. 4 Tle. (W., H.). ● ● — Nitronitratodiäthylendiaminkobaltinitrat  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)]\text{NO}_2$ . B. Aus cis- $[\text{Co en}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$  durch Erhitzen mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (WERNER, GERB, B. 34, 1744; vgl. auch: W., B. 34, 1711, 1718; W. HUMPHREY, B. 34, 1722). Hellgelber krystallinischer Niederschlag. — Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ . B. Man erhitzt cis- $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$  mit konz. Salpetersäure zur Trockne, krystallisiert das Reaktionsprodukt aus heißer konz. Salpetersäure, wobei sich zunächst ein saures Nitrat in dunkelroten Krystallen abscheidet, das bald unter Abgabe von  $\text{HNO}_3$  in das neutrale Nitrat übergeht (WERNER, A. 351, 79). Graubraunes Pulver. Zersetzt sich beim Erwärmen explosionsartig. Liefert beim Eindampfen in wäBr. Ammoniak unter Durchleiten eines  $\text{NH}_3$ -Stroms oder durch Einw. von flüssigem Ammoniak ein Gemisch von wenig cis- $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  und viel trans- $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ . ● Oxalatodiäthylendiaminkobaltsalze  $[\text{Co en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ac}$ .  $[\text{Co en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Erhitzen einer wäBr. Lösung von trans- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit Oxalsäure und Verreiben des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (WERNER, Z. a. Ch. 21, 150). Dünne Blättchen mit ausgesprochenem Dichroismus, rot-orangerot (aus Wasser); beim

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

langsamen Verdunsten rubinrote tafelförmige Prismen. Das Krystallwasser entweicht schon an der Luft. Leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $[Co en_2(C_2O_4)]Cl + AuCl_3$ . Hellorange gelber pulveriger Niederschlag (W.). —  $[Co en_2(C_2O_4)]Cl + HgCl_2$ . Rote Blättchen (W.). —  $[Co en_2(C_2O_4)]Br$ . Dunkelrote Krystallblättchen. Löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). Elektrische Leitfähigkeit: W., HERTY, *Ph. Ch.* 38, 338. —  $[Co en_2(C_2O_4)]I$ . Zinnoberröte Krystallblättchen (W.). —  $[Co en_2(C_2O_4)]_2SO_4 + 4H_2O$ . Braunrote Krystalle, welche an der Luft verwittern. Leicht löslich in Wasser (W.). —  $[Co en_2(C_2O_4)]SO_4 \cdot H_2O$ . Rote Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in verd. Schwefelsäure (W.). —  $[Co en_2(C_2O_4)]NO_3$ . Krystallisiert oberhalb  $30^\circ$  wasserfrei in dunkelroten körnigen Krystallen, unterhalb  $30^\circ$  mit  $2H_2O$  in blaßroten, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln. Ziemlich leicht löslich in warmem, sehr wenig in kaltem Wasser; 400 Tle. Wasser von  $0^\circ$  lösen 1 Tl. (W.). —  $[Co en_2(C_2O_4)]_2C_2O_4 + 2H_2O$ . Mattrosafarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser (W.). —  $[Co en_2(C_2O_4)]SCN$ . Dunkelrote Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). —  $[Co en_2(C_2O_4)] [Cr en(C_2O_4)]_2 + 2H_2O$ . Rote Krystalle. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln (PFEIFFER, TRIESCHMANN, *A.* 346, 56). ● ● — ● Chlororhodanodiäthylendiaminkobaltisalze  $[Co en_2Cl(SCN)]Ac^1)$ .  $[Co en_2Cl(SCN)]Cl$ . B. Aus  $[Co en_2Cl(SCN)]SCN$  und Salzsäure (WERNER, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* 22, 155). Dunkelviolette Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $[Co en_2Cl(SCN)]I$ . Rotviolette Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe (W., ZINGGELER, *B.* 40, 779). —  $[Co en_2Cl(SCN)]_2Cr_2O_7$ . Schokoladenbraune Blättchen. Schwer löslich in Wasser (W., Z., *B.* 40, 779). —  $[Co en_2Cl(SCN)]SCN$ . B. Beim Kochen konz. Lösungen von  $trans-[Co en_2Cl]Cl$  und Rhodankalium (W., B., *Z. a. Ch.* 22, 154; W., Z., *B.* 40, 778). Rotviolette bis schwarze Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, mit tiefblauer Farbe (W., B.). Lagert sich beim Erhitzen in wäbr. Lösung in Dirhodanodiäthylendiaminkobaltichlorid und Disorhodanodiäthylendiaminkobaltichlorid um (W., B.). ● ● — ● Nitrorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze  $[Co en_2(NO_2)(SCN)]Ac^1)$ .  $[Co en_2(NO_2)(SCN)]Cl + 2H_2O$ . B. Beim Erwärmen von  $cis-[Co en_2Cl(NO_2)]SCN$  mit Wasser (WERNER, GERB, *B.* 34, 1743; GERB, *W.* 37, 69; *C.* 1905 I, 1311). Dunkelgelbe Nadeln (G.). —  $[Co en_2(NO_2)(SCN)]Br$ . Rotbraune Drusen. Schwer löslich (G.). —  $[Co en_2(NO_2)(SCN)]I$ . Rote Prismen (G.). —  $[Co en_2(NO_2)(SCN)]NO_3$ . Dunkelrote Krystalle. Löslich in 125 Tln. Wasser (G.). —  $[Co en_2(NO_2)(SCN)]SCN$ . Gelbbraune Prismen (G.). ● ● — ● Dirhodanodiäthylendiaminkobaltisalze ( $trans$ -Reihe)  $[Co en_2(SCN)_2]Ac = \left[ \begin{smallmatrix} en & & SCN \\ NCS & Co & \\ & en & \end{smallmatrix} \right] Ac$ . Zur Konstitution und Konfiguration vgl. WERNER, *Z. a. Ch.* 22, 95, 96<sup>1)</sup>. —  $[Co en_2(SCN)_2]Cl + H_2O$ . B. Entsteht neben dem (leichter löslichen)  $cis$ -Disorhodanodiäthylendiaminkobaltirhodanid (S. 245) aus  $trans$ -Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid beim Kochen mit wäbr. Rhodankalium-Lösung (WERNER, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* 22, 125, 141). Rote Nadeln. Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* 39, 559). Verliert das Krystallwasser teilweise schon beim Liegen an der Luft, vollständig bei Erwärmen auf  $120^\circ$  (W., B.).  $D^{17}$ : 1,625 (J.). In kaltem Wasser unlöslich, leichter in warmem (W., B.). Liefert durch Einw. von Chlor (W., B., *Z. a. Ch.* 22, 97) oder von konz. Salpetersäure und nachfolgende Behandlung mit Salzsäure (W., B. 40, 766)  $[Co en_2Cl_2]Cl$ . —  $[Co en_2(SCN)_2]Br + H_2O$ . Gelbrote Tafeln. Verliert das Wasser beim Liegen an der Luft (W., B.). —  $Co en_2(SCN)_2I + H_2O$ . Braunrote mikroskopische Tafeln. Verwittert beim Liegen an der Luft (W., B.). —  $[Co en_2(SCN)_2]_2SO_4 + 5$  oder  $6H_2O$ . Gelbrote Tafeln (W., B.). —  $[Co en_2(SCN)_2]NO_3$ . Rote vierseitige Prismen (W., B.). Elektrische Leitfähigkeit: WERNER, HERTY, *Ph. Ch.* 38, 339. —  $[Co en_2(SCN)_2]SCN$ . Blutrote vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. Fast unlöslich in kaltem Wasser (W., B.). ● ● — ● Disorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze ( $cis$ -Reihe)  $[Co en_2(NCS)_2]Ac = \left[ \begin{smallmatrix} en & & NCS \\ & Co & \\ en & NCS & \end{smallmatrix} \right] Ac$ . Zur Konstitution und Konfiguration vgl. WERNER, *Z. a. Ch.* 22, 95, 96<sup>1)</sup>. —  $[Co en_2(NCS)_2]Cl + aq$ . B. Durch zweimaliges Eindampfen des entsprechenden Rhodanids  $[Co en_2(NCS)_2]SCN$  mit Salzsäure (W., BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* 22, 130). Rote Tafeln mit  $1H_2O$  (W., B.). Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* 39, 560).  $D^{17}$ : 1,511 (J.). Bildet bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser dunkelrote Krystalle mit  $1\frac{1}{2}H_2O$ , die an der Luft leicht einen Teil des Krystallwassers verlieren (W., B.). Liefert bei der Einw. von Chlor (W., B.; W., *A.* 351, 71) oder konz. Salpetersäure (W., *A.* 351, 67 Anm.; *B.* 40, 766)  $cis-[Co en_2(NH_3)_2]Ac_2$ . Wird die heiße wäbr. Lösung mit Ammoniak versetzt, so entsteht das entsprechende Rhodanid  $[Co en_2(NCS)_2]SCN$  (W., B.). —  $[Co en_2(NCS)_2]Br + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Granatrote Tafeln, welche an der Luft verwittern

<sup>1)</sup> Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) ist eine Abhandlung von WERNER (*A.* 386, 1) erschienen, in der er dieses und die folgenden durch Anmerkung gekennzeichneten Salze anders auffaßt.

(W., B.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NCS})_2]\text{I} + \text{H}_2\text{O}$ . Gelbrote vierkantige Prismen (W., B.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NCS})_2]\text{SO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . Rubinrote, dünne, vierkantige Säulen (aus schwefelsäurehaltigem Wasser), tiefrote dicke Tafeln (aus reinem Wasser) (W., B.). —  $[\text{Co en}_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Rote Prismen. Rhombisch bipyramidal (JÄGER, Z. Kr. 39, 566).  $D^{10}$ : 1,587 (J.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (W., B.). Leitfähigkeit: W., HERTY, Ph. Ch. 38, 339. —  $[\text{Co en}_2(\text{NCS})_2]\text{SCN}$ . B. Entsteht neben dem (schwerer löslichen) trans-Dirhodano-diäthylendiaminkobaltichlorid (S. 244) beim Kochen von trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid mit wäbr. Rhodankalium-Lösung (W., B., Z. a. Ch. 22, 125, 127). Entsteht ausschließlich beim Kochen von cis-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid mit wäbr. Rhodankalium-Lösung (W., B., Z. a. Ch. 22, 156). Entsteht ausschließlich, wenn man eine 10%ige Äthylendiaminlösung (2 Mol.-Gew.) auf eine konz. wäbr. Kobaltorhodanid-Lösung (1 Mol.-Gew.) längere Zeit unter Durchleiten von Luft auf dem Wasserbade einwirken läßt (GROSSMANN, SCHÜCK, B. 39, 1897). WERNER, BRÄUNLICH erhielten das Rhodanid unter verschiedenen Bedingungen entweder in verschiedenartigen roten Krystallen mit  $1\text{H}_2\text{O}$  oder in fast schwarzen, wasserfreien, monoklin-prismatischen (JÄGER, Z. Kr. 39, 560) Krystallen;  $D^{17}$ : 1,704 (J.). GROSSMANN, SCHÜCK erhielten die roten und die schwärzlichen Krystalle beide immer wasserfrei. F:  $203^\circ$  (G., SCH.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (W., B.) ● ●

● Hydroxoquodiäthylendiaminkobaltisalze  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Ac}_2$ . Zur Konstitution und Konfiguration vgl. WERNER, B. 40, 264, 274. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze

$\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{OH} \\ \text{Co} & \text{OH} \end{smallmatrix} \right] \text{Ac}_2$ .  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus cis- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$  (s. u.), gelöst in Wasser, auf Zusatz von Pyridin (W., B. 40, 281). Bräunlichrotes krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser mit tieferer Farbe. Wird beim Trocknen bei  $115^\circ$  zersetzt. —  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus cis- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]\text{Br}_2$  durch wäbr. Pyridin oder Kalilauge (W., B. 40, 282). Aus cis- oder trans- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  in wäbr. Lösung durch sukzessive Einw. von KOH und HBr unter guter Kühlung (in letzterem Fall unter Umlagerung) (W., B. 40, 282, 283). Man dampft Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$  zweimal mit Wasser zur Sirupkonsistenz ein, löst das entstandene sirupförmige Salz  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$  in Wasser und behandelt diese Lösung mit Pyridin und KBr (W., B. 40, 266). Krystallinisches hellrotes Pulver mit bläulichem Stich; wird beim Trocknen bei  $115^\circ$  völlig zersetzt; die wäbr. Lösung reagiert gegen Lackmus ganz schwach alkalisch (W., B. 40, 274, 283). Liefert beim Verreiben mit konz. Halogenwasserstoffsäuren cis-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze (W., B. 40, 267, 268, 283). Beim Kochen mit wäbr. Kalilauge entsteht trans- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Br}_2$  (W., B. 40, 285). —  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Braunrote Nadeln (W., B. 40, 283). —  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_8$ . Violettrote nadelige Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verd. Essigsäure (W., B. 40, 284). —

b) trans-Reihe, 1.6-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{OH} \\ \text{H}_2\text{O Co} & \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Ac}_2$ .  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Cl}_2$ . B. Aus trans- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$  gelöst in Wasser durch konz. Kalilauge (W., B. 40, 285). Perlmutterglänzende blaßbläulichrote Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit bläulichroter Farbe. Löst sich in verd. Essigsäure mit der braunroten Farbe der trans-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze; aus dieser Lösung fallen Metallsalze (KBr, KI usw.) aber sofort trans-Hydroxoquodiäthylendiaminkobaltisalze. —  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Br}_2$ . B. Aus cis- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Br}_2$  durch Erhitzen mit wäbr. Kalilauge (W., B. 40, 285). Aus trans- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]\text{Br}_2$  in Wasser mit Pyridin oder Kalilauge (W., B. 40, 285). Hellrote Krystalle. Liefert mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure trans- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]\text{Br}_2$  (W., B. 40, 271). —  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{I}_2$ . Rotbraune Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (W., B. 40, 286). —  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_8$ . Blaßrötlich-lilafarbige Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (W., B. 40, 287). ● ● — ● Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]\text{Ac}_2$ . Zur Konfiguration vgl. WERNER, B. 40, 264. a) cis-Reihe, 1.2-Salze

$\left[ \begin{smallmatrix} \text{en} & \text{OH}_2 \\ \text{Co} & \text{OH}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Ac}_2$ .  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus  $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] (\text{NO}_3)_6$  (S. 247) oder aus  $\left[ \text{Co}^{\text{II}} \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co}^{\text{III}} \text{en}_2 \right] (\text{OH})_2 (\text{SO}_4)_2$  (S. 247) durch Verreiben mit bei  $0^\circ$  gesättigter Salzsäure (W., B. 40, 265, 2122, 4432). Aus cis- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Cl}_2$  und konz. Salzsäure (W., B. 40, 282). Man dampft Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat  $[\text{Co en}_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$  nach längerem Sieden zweimal mit Wasser zu Sirupkonsistenz ein, löst das gebildete sirupförmige  $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$  in Wasser, behandelt die Lösung mit Pyridin und KBr, wobei cis- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Br}_2$  entsteht und verreibt dieses Salz mit bei  $0^\circ$  gesättigter Salzsäure (W., B. 40, 266). Rote Krystalle (aus Wasser durch bei  $0^\circ$  gesättigte Salzsäure unter Kühlung). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelbroter Farbe und schwach saurer Reaktion; verliert bei  $115^\circ$  oder im Vakuumexsiccator über Phosphorsäure  $4\text{H}_2\text{O}$  unter Übergang in viel cis- und wenig trans- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (W., B. 40, 267, 268). Beim Versetzen der wäbr. Lösung mit Kalilauge oder Pyridin entsteht cis- $[\text{Co en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{Cl}_2$  (W., B. 40, 267, 281).

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

Liefert mit  $NaNO_2$  in Essigsäure cis-Dinitritdiäthylendiaminkobaltisalz  $[Co en_2(O \cdot NO)_2]Ac$ , welches sich bald in cis-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalz  $[Co en_2(NO_2)_2]Ac$  umwandelt (W., B. 40, 264, 267, 779). —  $[Co en_2(OH)_2]Br_3 + 2H_2O$ . Rote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert beim Erhitzen auf  $115^\circ$   $4H_2O$  unter Bildung von viel trans- und wenig cis- $[Co en_2Br_2]Br$ . Verhält sich sonst analog dem Chlorid (W., B. 40, 269). —

b) trans-Reihe, 1.6-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} en \\ H_2O \end{smallmatrix} Co \begin{smallmatrix} OH_2 \\ en \end{smallmatrix} \right] Ac_3$ .  $[Co en_2(OH)_2]Cl_3 + 2H_2O$ . B. Man versetzt cis- $[Co en_2(NCS)_2]SCN$  (S. 245) in siedendem Wasser mit Kalilauge (1 : 1,5), filtriert die entstandene Lösung, gibt nach dem Abkühlen Bromwasserstoffsäure zu und versetzt das entstandene trans- $[Co en_2(OH)_2(OH)](SCN)_3$  in 50%iger Essigsäure mit  $NaNO_2$ , wobei trans- $[Co en_2(O \cdot NO)_2]SCN$  entsteht; dasselbe liefert beim Überschießen mit konz. Salzsäure trans-Diaquodiäthylendiaminkobaltichlorid (W., B. 40, 270). Durch Verreiben von trans- $[Co en_2(OH)_2(OH)]Br_3$  mit konz. Salzsäure (W., B. 40, 271). Hellrotbraune Nadeln (aus Wasser durch bei  $0^\circ$  gesättigte Salzsäure unter Kühlung mit einer Kältemischung). Leicht löslich in Wasser mit schwacher rotbrauner Farbe und saurer Reaktion (W., B. 40, 270). Verliert sehr leicht  $2H_2O$ ; geht bei stärkerem Erhitzen in viel cis- und wenig trans- $[Co en_2Cl_2]Cl$  über (W., B. 40, 263). Wird durch wäbr. Pyridin oder Kalilauge in trans- $[Co en_2(OH)_2OH]Cl_2$  übergeführt (W., B. 40, 284). Liefert mit  $NaNO_2$  in Essigsäure trans-Dinitritdiäthylendiaminkobaltisalz  $[Co en_2(O \cdot NO)_2]Ac$ , welches sich bald in trans-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalz  $[Co en_2(NO_2)_2]Ac$  umwandelt (W., B. 40, 264, 782). —  $[Co en_2(OH)_2]Br_3 + 2H_2O$ . Bläuviolettbraune Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Verliert leicht  $2H_2O$ ; geht bei stärkerem Erhitzen fast nur in trans- $[Co en_2Br_2]Br$  über (W., B. 40, 263, 271). ● ● — ● Chloroamminodiäthylendiaminkobaltisalze, „Amminäthylendiaminchloropurpureokobaltisalze“  $[Co en_2(NH_3)Cl]Ac_3$ . Elektrische Leitfähigkeit: WERNER, HERTY, Ph. Ch. 38, 337. —  $[Co en_2(NH_3)Cl]Cl_2 + 2H_2O$ . B. Beim Abdampfen einer mit nicht zu viel Ammoniak versetzten wäbr. Lösung von trans- $[Co en_2Cl_2]Cl$  (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 41, 454). Dunkelgranatrote Nadeln (durch Verdunsten der wäbr. Lösung neben Schwefelsäure); rechteckige Prismen (aus Wasser + Alkohol). Zeigt Dichroismus dunkelviolettrötgelbrot. Verliert bei  $100^\circ$  alles Wasser. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Durch  $AgNO_3$  werden aus der schwach salpetersauren Lösung in der Kälte nur  $\frac{2}{3}$  des Chlors als  $AgCl$  gefällt. —  $[Co en_2(NH_3)Cl]Cl_2 + PtCl_2$ . Carmoisinroter Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend (J.). —  $[Co en_2(NH_3)Cl]Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$ . Hochroter kristallinischer Niederschlag; mikroskopische Nadeln oder Tafeln (J.). —  $[Co en_2(NH_3)Cl]S_2O_8$ . Roter kristallinischer Niederschlag; dichroitische Prismen (J.). —  $[Co en_2(NH_3)Cl](NO_3)_3$ . Carmoisinrote dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J.). ● ● — ● Diamminodiäthylendiaminkobaltisalze  $[Co en_2(NH_3)_2]Ac_3$ . Zur Konfiguration vgl. WERNER, A. 351, 69<sup>1)</sup>. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} en \\ en \end{smallmatrix} Co \begin{smallmatrix} NH_3 \\ NH_3 \end{smallmatrix} \right] Ac_3$ . Elektrische Leitfähigkeit: W., HERTY, Ph. Ch. 38, 336. —  $[Co en_2(NH_3)_2]Cl_3 + H_2O$ . B. Beim Einleiten von Chlor in die wäbr. Lösung von cis- $[Co en_2(NCS)_2]Cl$  (S. 244) (W., BRÄUNLICH, Z. a. Ch. 22, 149; W., A. 351, 71). Gelbe luftbeständige Krystalle. Monoklin prismatisch (JÄGER, Z. Kr. 39, 545). D<sup>17</sup>: 1,659 (J.). Sehr leicht löslich in Wasser; die wäbr. Lösung wird durch Alkohol gefällt (W., B.; W.). —  $[Co en_2(NH_3)_2]Cl_3 + 5HgCl_2$ . Goldglänzende Nadelchen (W., A. 351, 78). —  $[Co en_2(NH_3)_2]Cl_3 + CoCl_2 + 2H_2O$ . Vierseitige Blättchen mit starkem Dichroismus, rötlich oder braunrot im durchfallenden, dunkelgrün im auffallenden Lichte. Verliert bei geringem Erwärmen das Krystallwasser und wird lauchgrün; das entstandene Produkt zieht an der Luft wieder Wasser an. Zerfällt mit Wasser sofort in die Komponenten  $CoCl_2$  und  $[Co en_2(NH_3)_2]Cl_3$  (W., B., Z. a. Ch. 22, 152; W., A. 351, 73). —  $[Co en_2(NH_3)_2]Br_3$ . Braungelbe, flache, prismatische oder tafelige Krystalle (aus warmem Wasser) (W., A. 351, 75). —  $[Co en_2(NH_3)_2]I_3$ . Braungelbe prismatische Krystalle. Löslich in 40,86 Tln. Wasser von  $23^\circ$  (W., A. 351, 76). —  $[Co en_2(NH_3)_2](Cr_2O_7)_3$ . Bläugelbe Kryställchen. Wird am Licht dunkelbraun. Schwer löslich in heißem Wasser (W., A. 351, 77). —  $[Co en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$ . B. Aus dem entsprechenden Chlorid durch Salpetersäure (W., A. 351, 76). Aus cis- $[Co en_2(NCS)_2]Ac$  durch konz. Salpetersäure (W., A. 351, 67 Anm.; B. 40, 766). Neben viel trans- $[Co en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$  durch Eindampfen von  $[Co en_2(NO_2)_2]NO$ , mit wäbr. Ammoniak oder durch Lösen in flüssigem Ammoniak (W., A. 351, 68, 80, 81). Krystalle. —  $[Co en_2(NH_3)_2](SCN)_3$ . Orangefarbene Krystalle. Leicht löslich in Wasser (W., A. 351, 77). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze  $\left[ \begin{smallmatrix} en \\ H_3N \end{smallmatrix} Co \begin{smallmatrix} NH_3 \\ en \end{smallmatrix} \right] Ac_3$ .  $[Co en_2(NH_3)_2]Cl_3 + CoCl_2$ . Grüne Blättchen (W., A. 351, 83). —  $2[Co en_2(NH_3)_2]Cl_3 + 3PtCl_4 + 12H_2O$ . Gelbrote Nadeln (W., A. 351, 84). —  $[Co en_2(NH_3)_2]Br_3$ . Orangefarbene Krystalle (W., A. 351, 83). —  $[Co en_2(NH_3)_2]I_3$ . B. Beim Eindampfen einer Lösung von  $[Co en_2(NO_2)_2]NO$  in wäbr. Ammoniak unter Durchleiten von Ammoniak oder beim Lösen von  $[Co en_2(NO_2)_2]NO$  in

<sup>1)</sup> Vgl. die Anmerkung auf S. 244.

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

flüssigem Ammoniak entsteht ein Gemisch von wenig sich leicht abscheidendem cis-[Co en<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und viel leicht löslichem nur schwer krystallisierendem trans-[Co en<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; man trennt die beiden Nitrats und fällt die wäßr. Lösung des trans-Salzes mit KI (W., A. 351, 80). Granatrote Tafeln (aus Wasser). Löslich in 5,6 Tln. Wasser von 23°. ●●

[Co en<sub>2</sub>][Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + aq s. S. 240. — ● Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltisalze [Co<sub>4</sub> en<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>]Ac<sub>6</sub> = [Co(<sup>HO</sup><sub>HO</sub> Co en<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Ac<sub>6</sub>. [Co<sub>4</sub> en<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>]Br<sub>6</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. B. Aus dem entsprechenden Nitrat in Wasser durch KBr (WERNER, B. 40, 2123). Rotbraune Nadelchen. Verliert bei 60° 3 H<sub>2</sub>O. — [Co<sub>4</sub> en<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>]I<sub>6</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Olivbraunes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser (W., B. 40, 2124). — [Co<sub>4</sub> en<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. B. Aus 145 g krystallisiertem Kobaltnitrat in 150 ccm Wasser und 300 ccm einer 10%igen Äthylendiaminlösung durch Luftoxydation (W., B. 40, 2119). Dunkelbraune Nadeln mit starkem Oberflächenglanz (aus Wasser). Verliert bei 60° 3 H<sub>2</sub>O. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Liefert mit wenig bei 0° gesättigter Salzsäure cis-[Co en<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, mit mehr konz. Salzsäure cis-[Co en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl und dann trans-[Co en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl; daneben entsteht unter Chlorentwicklung CoCl<sub>2</sub>, und zwar auf 3 Mol.-Gew. [Co en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl 1 Mol.-Gew. CoCl<sub>2</sub>. — [Co<sub>4</sub> en<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>](SCN)<sub>6</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Graubraunes Krystallpulver. Verliert bei 60° 3 H<sub>2</sub>O (W., B. 40, 2124). ●●

<sup>1</sup> Co<sup>III</sup>  
<sup>1 1/2</sup> en

[Co en(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. B. Man fügt zu einer Lösung von [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Na bei 60° Äthylendiamin, dampft die Mutterlauge vom Ausgeschiedenen auf die Hälfte ein und krystallisiert den daraus beim Abkühlen sich abscheidenden Niederschlag 3–4 mal aus essigsäurehaltigem Wasser um (WERNER, GRÜN, B. 38, 4036). Ist dimorph: Hellbraune Blättchen oder federartig gestreifte Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — ● [Co en(NH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl. B. Man erhitzt [Co en(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit konz. Salzsäure (W., G., B. 38, 4037). Grünschwarze Nadeln (aus Wasser + Salzsäure). In Wasser mit grüner Farbe löslich, die bald in blau umschlägt. — [Co en(NH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>. Grüne, metallisch glänzende Flitter (W., G., B. 38, 4038). — [Co en(NH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>ClBr]Br. B. Aus [Co en(NH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl in Wasser und Bromwasserstoffsäure (W., G., B. 38, 4039). Olivgrüne Nadeln. — [Co en(NH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]Br. B. Man erwärmt [Co en(NH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>ClBr]Br schwach mit Wasser und setzt nach dem Abkühlen Bromwasserstoffsäure zu (W., G., B. 38, 4040). Blauschwarze oder braune dichroitische Krystalle, die beim Zerreiben ein grünes Pulver liefern. Im Wasser mit brauner Farbe löslich. ●● — [Co en(NH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>Cl]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. B. Durch Erhitzen von [Co en(NH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl mit wäßr. Oxalsäure und Alkohol (W., G., B. 38, 4038). Blaue Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

<sup>1</sup> Co<sup>III</sup>  
<sup>1 en</sup>

2 [Co en<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + CuCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O s. S. 240. — [Co en<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + CuCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O s. S. 240. — [Co en<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl + AuCl<sub>3</sub> s. S. 244. — cis- und trans-[Co en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl + HgCl<sub>2</sub> s. S. 241. — [Co en<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]Br + HgBr<sub>2</sub> s. S. 242. — [Co en<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl + HgCl<sub>2</sub> s. S. 244. — [Co en<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + 5 HgCl<sub>2</sub> s. S. 246. — [Co en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl + SbCl<sub>5</sub> s. S. 241. — [Co en<sub>2</sub>][Cr(CN)<sub>6</sub>] + 2 H<sub>2</sub>O s. S. 240. — [Co en<sub>2</sub>][Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 6 H<sub>2</sub>O s. S. 240. — [Co en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][Cr en(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] s. S. 241. — [Co en<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>][Cr en(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 2 H<sub>2</sub>O s. S. 244. — [Cr en<sub>2</sub>][Co(CN)<sub>6</sub>] + 2 H<sub>2</sub>O s. S. 235. — [Cr en<sub>2</sub>][Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] s. S. 235. — 2 [Co en<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + CoCl<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O s. S. 240. — [Co en<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + CoCl<sub>2</sub> + 5 H<sub>2</sub>O s. S. 240. — ● Tetraäthylendiamindiaquotetrolkobaltodikobaltisalze [Co<sup>III</sup>Co<sup>II</sup> en<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>](OH)<sub>4</sub>]Ac<sub>4</sub> = [Co(<sup>HO</sup><sub>HO</sub> Co<sup>III</sup> en<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](OH)<sub>2</sub>]Ac<sub>4</sub>. [Co<sup>III</sup>Co<sup>II</sup> en<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]Cl<sub>4</sub> + 2 PtCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Hellbräunlichroter krystallinischer Niederschlag (WERNER, B. 40, 4432). — [Co<sup>III</sup>Co<sup>II</sup> en<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]I<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Bräunlichrotes mikrokrySTALLINES Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser (W., B. 40, 4433). — [Co<sup>III</sup>Co<sup>II</sup> en<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 5 oder 7 H<sub>2</sub>O. B. Aus 145 g krystallisiertem Kobaltsulfat in 180 ccm Wasser und 300 g einer 10%igen Äthylendiaminlösung durch Luftoxydation (W., B. 40, 4430). Bläulichhellrote Nadeln, die je nach den Bedingungen 5 oder 7 H<sub>2</sub>O enthalten. Schwer löslich. Gibt beim Verreiben mit bei 0° gesättigter Salzsäure cis-[Co en<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Liefert beim Abdampfen mit verd. Salzsäure 2 Mol.-Gew. trans-Dichlorodäthylendiaminkobaltisalz und (ohne Chlorentwicklung) 1 Mol.-Gew. Kobaltsalz. — [Co<sup>III</sup>Co<sup>II</sup> en<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>](S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Bläulichhellrotes Pulver. In Wasser sehr wenig löslich (W., B. 40, 4432). ●● — cis-[Co en<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + CoCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O s. S. 246. — trans-[Co en<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + CoCl<sub>2</sub> s. S. 246.

<sup>1</sup> Co<sup>III</sup> -  
Cu  
usw.

<sup>1</sup> Co<sup>III</sup> +  
Co<sup>II</sup>

● [Ni en<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. B. Beim Zufügen von 3 Mol.-Gew. Äthylendiamin zu einer wäßr. Nickelchloridlösung (WERNER, Z. a. Ch. 21, 212; KURNAKOW, Z. a. Ch. 22, 467; JK. 31, 688; C. 1900 I, 9). Violette Krystalle. In Wasser leicht löslich (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. — [Ni en<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + PtCl<sub>2</sub>. Blaßrosafarbene mikroskopische Nadeln (K.). — [Ni en<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + PtCl<sub>2</sub>. Braungelbe Fällung. Unlöslich in Wasser (W.). — [Ni en<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Violette Blätter. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (W.). — [Ni en<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Rotviolette Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*



Wasser (W.). —  $[Ni en_3]SO_4$ . Violette Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). Kryoskopisches Verhalten; elektrische Leitfähigkeit: W. —  $[Ni en_3]S_2O_3$ . Violett (K.). —  $[Ni en_3]CrO_4$ . Dunkelgelbe Prismen. Löslich in Wasser (PARRAVANO, PASTA, *G.* 37 II, 258). —  $[Ni en_3]Cr_2O_7$ . Hellrote prismatische Krystalle. Löslich in Wasser (PAR., PAS.). —  $[Ni en_3](NO_3)_2$ . Dunkelviolette Tafeln. In Wasser ziemlich leicht löslich (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. —  $[Ni en_3](CN)_2$ . Rosaviolette Prismen. F: 244° (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* 50, 8). —  $[Ni en_3](SCN)_2$ . Violette Krystalle. F: 253°. Leicht löslich in heißem Wasser. Wird durch Säure zersetzt (G., SCH.). ● ● —  $NiCl_2 + 2 en + H_2O = [Ni en_2]Cl_2 + H_2O$  (?) (vgl. KURNAKOW, *Z. a. Ch.* 22, 468; *JK.* 31, 690; *C.* 1900 I, 9). Hellblaue prismatische Krystalle. F: 157°. Leicht löslich in Wasser (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* 50, 8). —  $[Ni en_2]Cl_2 + PtCl_2$ . Sechseitige orangefarbene Prismen (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* 22, 468; *JK.* 31, 690; *C.* 1900 I, 9). —  $[Ni en_2]Cl_2 + PtCl_4$ . Orangegebe Niederschlag aus Blättchen bestehend. Sehr wenig löslich (K.). —  $NiBr_2 + 2 en + 2 H_2O = [Ni en_2(OH_2)_2]Br_2$  (WEBNER, *Z. a. Ch.* 21, 208, 209). Blaue blättrige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser (W., *Z. a. Ch.* 21, 229). —  $NiI_2 + 2 en + H_2O$  (W., *Z. a. Ch.* 21, 203, 205, 208, 230). Graublaue Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser (W., *Z. a. Ch.* 21, 230). —  $NiCr_2O_7 + 2 en = [Ni en_2]Cr_2O_7$ . Dunkelrote Krystalle (PARRAVANO, PASTA, *G.* 37 II, 257, 261). —  $Ni(SCN)_2 + 2 en$ . Krystallisiert nach GROSSMANN, SCHÜCK (*Z. a. Ch.* 50, 7) wasserfrei, nach WEBNER (*Z. a. Ch.* 21, 231) mit  $H_2O$ . In 2 Modifikationen erhalten: Blaue monoklin-prismatische (STEINMETZ, WESTERGÅRD, *Z. a. Ch.* 50, 5; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 53) oder rosaviolette Krystalle (W.; G., SCH.). — Beide Formen schmelzen bei 220° (GROSS., SCH.). —  $NiSO_4 + en + 5 H_2O = [Ni en(OH_2)_4]SO_4 + H_2O$ . Blaue Tafeln oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser (W., *Z. a. Ch.* 21, 209, 239). Kryoskopisches Verhalten: W. —  $Ni(SCN)_2 + en$ . Blaugrüne Krystalle. F: 275°. Leicht löslich in warmem Wasser (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 7). — ●  $[Ni(SO_4)_2]enH_2 + 6 H_2O$ . Grüne Krystalle (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 27). —  $[Ni(SCN)_2]enH_2 + 4 H_2O$ . Grüne prismatische Krystalle. F: 95° (G., SCH., *Z. a. Ch.* 50, 23). ● ●

**Ru** ●  $[Ru Cl_6]enH_2$ . Grüne Nadeln (GUTBIER, ZWICKER, *B.* 40, 694). —  $[Ru Br_6]enH_2$ . Schwarze Nadeln (G., Z.). ● ●

**Pd** ●  $[Pd en_2]Cl_2$ . Farblose prismatische Krystalle (KURNAKOW, GWOSDAREW, *Z. a. Ch.* Pd<sup>II</sup> 22, 385; *JK.* 31, 692; *C.* 1900 I, 10). —  $[Pd en_2]Cl_2 + PdCl_2$ . Rosenrote bis fleischrote Nadeln (GUTBIER, WOERNLE, *B.* 39, 2716; vgl. K., Gw.). —  $[Pd en_2]Br_2 + PdBr_2$ . Fleischrote Nadeln (Gu., WOE.). ● ● — ●  $[Pd en Cl_2]$ . Gelbe Nadeln (K., Gw., *Z. a. Ch.* 22, 385; *JK.* 31, 692; *C.* 1900 I, 10; Gu., Woe., *B.* 39, 2717). 1 Tl. löst sich in 1000 Tln. Wasser von 17° (K., Gw.). —  $[Pd en Br_2]$ . Dunkelgelbe Nadeln (Gu., WOE.). —  $[Pd en I_2]$ . Bräunlich(grünlich)-gelbe Nadeln (Gu., WOE.). ● ● — ●  $[Pd Cl_2]enH_2$ . Rotbraune violetschimmernde Platten (K., Gw., *Z. a. Ch.* 22, 386; *JK.* 31, 693; *C.* 1900 I, 10; Gu., Woe., *B.* 39, 2718). Ziemlich leicht löslich in Wasser; zersetzt sich in wäßr. Lösung allmählich, beim Kochen schnell, unter Bildung von  $[Pd en Cl_2]$  (K., Gw.; Gu., WOE.). —  $[Pd Br_4]enH_2$ . Dichroitische braungrüne Blättchen (Gu., WOE.). ● ● —  $[Pd en_2]Cl_2 + PdCl_2$  s. o. —  $[Pd en_2]Br_2 + PdBr_2$  s. o.

**Pd<sup>IV</sup>** ●  $[Pd Cl_6]enH_2$ . Carmoisinrote Blättchen (GUTBIER, WOERNLE, *B.* 39, 2719). —  $[Pd Br_6]enH_2$ . Dunkelgrün-schwarze Nadeln (Gu., WOE.). ● ●

**Ir** ●  $[Ir Cl_6]enH_2$ . Fast schwarze, rhombische (LENK) Platten (aus 10%iger Chlorwasserstoffsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* 69, 312; G., RIESS, *B.* 42, 4773). —  $[Ir Br_6]enH_2$ . Tiefblauschwarze Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Empfindlich gegen Belichtung. Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure (G., R.). ● ●

**Pt** ●  $[Pt en_2]Cl_2$  „Platodiäthylendiaminchlorid“. *B.* Beim Erhitzen von  $[Pt en Cl_2]$  Pt<sup>II</sup> (S. 249) oder von trans- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  („Platosamminchlorid“) mit wäßr. Äthylendiamin-Lösung (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 39, 3, 8). Nadeln (aus Wasser & Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. Verändert sich kaum beim Erhitzen auf nahezu 200°. —  $[Pt en_2]Cl_2 + 2 CuCl_2$ . Rotbraune Tafeln (KURNAKOW, *JK.* 29, 728; *Z. a. Ch.* 17, 230). —  $[Pt en_2]Cl_2 + CoCl_2$ . Blaue Krystalle (K., *JK.* 29, 713; *Z. a. Ch.* 17, 214). —  $[Pt en_2]Cl_2 + PtCl_2$ . Violette Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (J., *J. pr.* [2] 39, 4).

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.*

—  $[\text{Pt en}_2](\text{SCN})_2$ . B. Aus  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]\text{K}_2$  und Äthylendiamin (GROSSMANN, SCHÜCK, B. 39, 1901). Orangefarbener krystallinischer Niederschlag. F: 177°. Unlöslich außer in Königswasser. ● ● —  $[\text{Pt enCl}_2]$  „Platosemidiäthylendiaminchlorid“ (vgl. auch: GRIESS, MARTIUS, A. 120, 327; JÖRGENSEN, Z. a. Ch. 48, 374, 377). B. Man versetzt eine kalte Lösung von 10 g  $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$  in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 3 g Äthylendiaminhydrat in 25 ccm Wasser und filtriert den entstandenen Niederschlag von  $[\text{Pt enCl}_2]$  ab, während die Flüssigkeit noch ziemlich stark rot ist (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 39, 1). Durch Erhitzen von  $[\text{PtCl}_4]\text{enH}_2$  in Wasser (J., Z. a. Ch. 25, 373). Dunkelgelbe glänzende Nadeln. Unlöslich selbst in siedendem Alkohol (J., J. pr. [2] 39, 2). Zeigt keine elektrolytische Dissoziation (WERNER, HERTY, Ph. Ch. 38, 349, 350; vgl. PETERSEN, Z. a. Ch. 19, 134). Beim Erwärmen mit wäbr. Ammoniak entsteht  $[\text{Pt en}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  mit wäbr. Äthylendiamin  $[\text{Pt en}_2]\text{Cl}_2$  (J., J. pr. [2] 39, 2). —  $[\text{Pt en}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ . B. Aus cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  („Platosemidiäminchlorid“) und Äthylendiamin (J., J. pr. [2] 39, 6). Besser beim Erhitzen von  $[\text{Pt enCl}_2]$  mit verd. Ammoniak (J.). Breite seidenglänzende Blätter (aus verd. Salzsäure + Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $[\text{PtCl}_4]\text{enH}_2$ . Braune rhombische Krystalle (v. LANG, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 61 II, 192; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 606). —  $[\text{PtCl}_4]\text{enH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus salzsaurem Äthylendiamin und Silberplatinchlorür; man fällt die gebildete Lösung mit Alkohol (JÖRGENSEN, Z. a. Ch. 25, 373). Chamoisrote Nadeln. Verwittert leicht. Beim Erhitzen in wäbr. Lösung entsteht  $[\text{Pt enCl}_2]$ . —  $[\text{Pt en}_2]\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  s. S. 248.

—  $2\text{PtCl}_2 + \text{en} + 2\text{C}_2\text{H}_4 = \left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \quad \text{Pt en Pt} \quad \text{C}_2\text{H}_4 \\ | \quad \quad | \\ \text{Cl}_2 \quad \quad \text{Cl}_2 \end{array} \right] (?)$ . Hellgelber krystallinischer Niederschlag (JÖRGENSEN, Z. a. Ch. 48, 376). —  $2\text{PtCl}_2 + \text{en} + 2\text{HCl} + 2\text{C}_2\text{H}_4 = [\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2 + \text{enH}_2 (?)$ . Braungelbe Krystalle (GRIESS, MARTIUS, A. 120, 327; J., Z. a. Ch. 48, 375). Liefert bei der Zers. durch kaltes Wasser das Salz  $2\text{PtCl}_2 + \text{en} + 2\text{C}_2\text{H}_4$  (J.). Beim Erhitzen mit Wasser entsteht  $[\text{Pt enCl}_2]$  (G., M.; J.). —  $[\text{Pt en}_2]\text{Cl}_2 + 2\text{CuCl}_2$  s. S. 248. —  $2[\text{Ag en}]\text{Cl} + \text{PtCl}_2$  s. S. 233. —  $[\text{Pt en}_2]\text{Cl}_2 + \text{CoCl}_2$  s. S. 248. — cis- und trans- $2[\text{Co en}_2]\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  s. S. 241. — cis- und trans- $2[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_2$  s. S. 243. —  $2[\text{Co en}_2]\text{Cl}_2 + 3\text{PtCl}_2$  s. S. 240. —  $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  s. S. 246. —  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{en}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_2 + 2\text{PtCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  s. S. 247. —  $[\text{Ni en}_2]\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  s. S. 247. —  $[\text{Ni en}_2]\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  s. S. 248.

$[\text{Pt en}_2]\text{Cl}_2$ . B. Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von  $[\text{Pt en}_2]\text{Cl}_2$  (KURNAKOW, ZH. 29, 725 Anm., Z. a. Ch. 17, 227 Anm.). Orangefarbener krystallinischer Niederschlag. —  $[\text{Pt en}_2]\text{Cl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Grünlichgelbe Tafeln (KURNAKOW, ZH. 29, 725; Z. a. Ch. 17, 227). —  $[\text{Pt en}_2](\text{SCN})_2$  (SCN) $_2$ . Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Färbt sich bei längerem Stehen an der Luft hellbraun. F: 141°. Unlöslich in Wasser, verd. und konz. Säuren (GROSSMANN, SCHÜCK, B. 39, 1900). — ●  $[\text{PtCl}_4]\text{enH}_2$ . Dichter krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, unter Schwärzung (SCHACHT, Ar. 235, 459). —  $[\text{PtBr}_4]\text{enH}_2$ . Rote sechseckige Prismen und Tafeln. Ist bei 270° noch nicht geschmolzen (GUTBIER, BAURIEDL, B. 42, 4248). —  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]\text{enH}_2$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. F: 170–180° (Zers.) (GUARESCHI, C. 1891 II, 621). ● ● —  $[\text{Pt en}_2]\text{Cl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  s. o. — cis- und trans- $2[\text{CrenCl}_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  s. S. 235. — cis- und trans- $2[\text{Co en}_2]\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  s. S. 241. —  $2[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  s. S. 241. —  $2[\text{Co en}_2\text{Br}_2]\text{Br} + \text{PtBr}_2$  s. S. 242. — cis- und trans- $2[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} + \text{PtCl}_2$  s. S. 243. —  $2[\text{Co en}_2]\text{Cl}_2 + 3\text{PtCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  s. S. 240. —  $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  s. S. 246. —  $2[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 3\text{PtCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  s. S. 246. —  $[\text{Ni en}_2]\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  s. S. 247. —  $[\text{Ni en}_2]\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  s. S. 248.

*Nebenprodukte bei der Darstellung des Äthylendiamins  
aus Äthylendibromid und Ammoniak:*

Diäthylendiamin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{CH}_2 \end{array}$  (Syst. No. 3460).

Triäthylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  (A. W. HOFMANN, J. 1858, 343; vgl. dazu HARRIES, A. 294, 350).

Diäthylentriamin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  s. S. 255.

Triäthylentriamin  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4$ . Kp: 216°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Wird durch festes Kali aus der wäbr. Lösung abgeschieden. Zersetzt sich teilweise beim Destillieren (A. W. HOFMANN, J. 1861, 514). —  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4 + 2\text{HBr}$ . —  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4 + 3\text{HBr}$ . —  $2\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4 + 6\text{HCl} + 3\text{PtCl}_2$ . Goldgelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. —  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4 + 3\text{HCl} + 3\text{AuCl}_3$ . Gelbe, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Blättchen. Zersetzt sich bei längerem Kochen unter Metallabscheidung.

Tetraäthylentriamin  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3$  (A. W. HOFMANN, B. 3, 762).

**Stehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.**

Triäthylentetramin  $C_6H_{18}N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , s. 255.

*Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Äthylendiamin.*

Base  $C_6H_{10}N_4$ . B. Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht beim Eintröpfeln von Bromwasser in die Lösung der Base  $C_6H_{10}N_4S$  (s. u.) in 10 Tropfen Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), verdünnt mit 50 ccm Wasser (JAFFÉ, KÜHN, B. 27, 1664). —  $C_6H_{10}N_4 + HBr$ . Nadeln (aus 3 ccm absol. Alkohol + 50 ccm absol. Äther). Äußerst löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natronlauge.

Base  $C_6H_{10}N_4S = \begin{array}{c} CH_2 \cdot N : C \cdot NH \cdot CH_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_2 \cdot NH : C : N \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{c} S \\ > \end{array}$  (?). B. Beim Eintröpfeln von Thiophosgen in

die Lösung von 10 g Äthylendiamin in 200 g Chloroform unter Kühlung; die ausgeschiedene Masse wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt (JAFFÉ, KÜHN, B. 27, 1664). — Scheidet sich bei langsamem Krystallisieren (aus Wasser) in Prismen aus, die bei 218–220° unter Verkohlungs schmelzen. Bei schnellem Krystallisieren entstehen Nadeln, die bei 227° schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert mit Bromwasser + HBr das Hydrobromid der Base  $C_6H_{10}N_4$  (s. o.). —  $C_6H_{10}N_4S + HCl$ . Blättchen. F: 270° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol. —  $C_6H_{10}N_4S + H_2SO_4$ . Nadeln. F: 230–231°. —  $C_6H_{10}N_4S + HNO_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 246° bis 247° (Zers.). — Pikrat  $C_6H_{10}N_4S + C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 229–230°. —  $C_6H_{10}N_4S + HgCl_2$ . Krystallpulver (aus Alkohol). —  $C_6H_{10}N_4S + HCl + 2HgCl_2$ . Niederschlag.

Verbindung  $C_6H_{16}N_4 = \begin{array}{c} CH_2 - N - CH_2 - N - CH_2 \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ CH_2 - N - CH_2 - N - CH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ > \end{array}$  (?). B. Aus Äthylendiamin und

Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in wäbr. Lösung (BISCHOFF, B. 31, 3254). — Pyramiden (aus Benzol). F: 196°. Kp: 250° (geringe Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Die wäbr. Lösung reagiert alkalisch. — Die salzsäure Lösung entwickelt allmählich Formaldehyd.

Verbindung  $C_6H_8ON_4Cl_2$ . B. Aus Äthylendiamin und Perchloraceton (CH. CLOEZ, A. ch. [6] 9, 218). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200°. Sublimiert in perlmutterglänzenden Blättchen.

Verbindung  $C_{10}H_{16}O_4N_4Cl_2 = \begin{array}{c} CHCl \cdot C(CHCl)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CHCl)_2 \cdot CHCl \end{array}$  (?). Zur Konstitution vgl. LEVY,

A. 254, 376. — B. Durch Erwärmen der Lösung von 1 Tl. symm. Tetrachlordiacetyl in 30 Tln. Alkohol (von 95%) mit Äthylendiamin (gelöst in Alkohol von 95%) und Fällen der rubinrot gewordenen Lösung durch Wasser (LEVY, WITTE, A. 254, 94). — Haarfeine Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zers. bei 222–223°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

*Funktionelle Derivate des Äthylendiamins.*

$\alpha,\beta$ -Bis-[methylamino]-äthan, N,N'-Dimethyl-äthylendiamin  $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-[benzolsulfonyl]-äthylendiamin  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 1520) mit überschüssiger rauchender Salzsäure (SCHNEIDER, B. 28, 3074). Bei der Einw. von flüssigem Methylamin auf Äthylenbromid (GIBBS, Am. Soc. 28, 1413). — Flüssig. Kp: 119°; D<sub>4</sub>: 0,848; D<sub>20</sub>: 0,828 (SCH.). Riecht ammoniakartig (SCH.). —  $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 235–236° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser (SCH.). —  $C_4H_{12}N_2 + 2HBr$ . Würfelförmige, sehr hygroskopische Krystalle. F: 179° (unscharf). Unlöslich in trockenem Äther (G.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$ . Nadelchen. Gelblich Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser) (SCH.). —  $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$  (?). Orangerote Nadeln (aus heißem Wasser). F: 209° (Zers.) (SCH.).

$\alpha,\beta$ -Bis-[dimethylamino]-äthan, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin  $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Äthylendiamin und Formaldehyd in wäbr. Lösung beim Erhitzen auf 130–160° im Autoklaven (ESCHWEILER, D. R. P. 80520; Frl. 4, 30; B. 38, 881). Durch 3-stgd. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in absol.-alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid in geschlossenem Rohr auf 100° und Destillieren des Produktes mit Kalilauge (FREUND, MICHAELIS, B. 30, 1385; vgl. KNORR, B. 37, 3510 Ann. 3). Neben Dimethyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  bei der Einw. von Alkalien auf Dimethyl-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-amin  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  bzw. auf dessen Polymerisationsprodukt, das N,N'-Dimethyl-piperazin-bis-chlormethylat  $Cl(CH_2)_4N \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ > \end{array} N(CH_2)_4Cl$  (Syst. No. 3460) (KNORR, B. 37, 3495, 3508). Daher bildet sich Tetramethyl-äthylendiamin neben Di-

methyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin auch durch Einw. von Alkalien auf das bei der Spaltung von  $\alpha$ -Methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Chlorwasserstoff entstehende basische Spaltungsprodukt, das aus Dimethyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin besteht. Aus Thebain-jodmethylat (Syst. No. 4786) durch Kalilauge (F., M., B. 30, 1384; vgl. KNORR, B. 37, 3510 Anm. 2). Durch längeres Kochen von Thebain-jodmethylat mit Natriummethylatlösung (KNORR, B. 37, 3499). — Öl.  $K_{p_{100}}$ : 120–122°. Äußerst leicht löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit Äthylenchlorid in Alkohol entsteht N,N'-Dimethyl-piperazin-bis-chlormethylat (Syst. No. 3460) (K.). —  $C_8H_{18}N_2 + 2 HCl$ . Hygroscopische Krystalle (aus wenig Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 300° (K.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (F., M.). — Pikrat a. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_8H_{18}N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3$ . Nadelchen. Schmilzt gegen 212° unter Zers. (F., M.; K.). —  $C_8H_{18}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Blättchen. Sintert bei 245°, ist bei 252° vollständig zersetzt (F. M.; K.).

— N,N,N,N',N',N'-Hexamethyl-äthilen-bis-ammoniumhydroxyd, Äthilen-bis-[trimethylammoniumhydroxyd], N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin-bis-hydroxymethylat  $C_8H_{24}O_2N_2 = HO \cdot (CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid bildet sich neben N,N'-Dimethyl-piperazin-bis-jodmethylat (Syst. No. 3460) aus Äthylendiamin und  $CH_3I$  (A. W. HOFMANN, J. 1859, 357). Das Bromid bildet sich neben anderen Verbindungen aus Trimethylamin und Äthylbromid in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, KLEINE, A. 237, 84). — Salze.  $C_8H_{22}N_2Cl_2$ . Äußerst hygroscopisch (SCHNEIDER, B. 28, 3073). —  $C_8H_{22}N_2Br_2$  (SCHM., K., A. 237, 84, 85). —  $C_8H_{22}N_2I_2$  (A. W. H.). — Pikrat a. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_8H_{22}N_2Cl_2 + 2 AuCl_3$ . Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 223° bis 225° (SCHM., K.). —  $C_8H_{22}N_2Cl_2 + PtCl_4$ . Orangefarbene längliche Tafeln (aus heißer Salzsäure). Schmilzt bei 286° (unter Zers.) (SCHM.), 275–276° nach vorhergehender Schwärzung (SCHM., K.). Sehr wenig löslich selbst in heißem Wasser (SCHM., K.).

$\alpha,\beta$ -Bis-[äthylaminol]-äthan, N,N'-Diäthyl-äthylendiamin  $C_8H_{18}N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Das Bis-hydrobromid entsteht neben anderen Verbindungen aus Äthylbromid und Äthylamin (A. W. HOFMANN, J. 1859, 389; 1861, 521). Das Bis-jodid entsteht neben anderen Verbindungen bei der Einw. von  $C_2H_5I$  auf Äthylendiamin (A. W. Ho., J. 1859, 386). Das Bis-hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von N,N'-Diäthyl-N,N'-bis-[benzolsulfonyl]-äthylendiamin  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 1520) mit konz. Salzsäure auf 160° (HINSBERG, STUPLER, A. 237, 222; SCHNEIDER, B. 28, 3077). — Die durch  $Ag_2O$  oder Destillation mit wasserfreiem Baryt in Freiheit gesetzte Base ist flüssig.  $K_p$ : 149–150° (SCH.). Ist mit Wasserdämpfen flüchtig (A. W. Ho.). Geht an feuchter Luft rasch in ein festes kristallisiertes Hydrat  $C_8H_{18}N_2 + H_2O$  (A. W. Ho., J. 1859, 389; SCH., B. 28, 3077) über. —  $C_8H_{18}N_2 + 2 HCl$  (bei 100°). Blättchen (aus Alkohol). F: 259–261° (unter Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser (SCH.). —  $C_8H_{18}N_2 + 2 HBr$  (A. W. Ho.). —  $C_8H_{18}N_2 + 2 HI$  (A. W. Ho.). —  $C_8H_{18}N_2 + 2 HCl + AuCl_3 + H_2O$ . Kurze Prismen. F: 220° (SCH.). —  $C_8H_{18}N_2 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$ . Orangegelbe Prismen (aus heißem Wasser). F: 223–224° (SCH.).

Als Nebenprodukte bei der Darstellung von N,N'-Diäthyl-äthylendiamin aus Äthylbromid und Äthylamin wurden beobachtet:

Triäthylidiäthylentriamin  $C_{12}H_{28}N_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$  (S. 256).

Triäthyltriäthylentriamin  $C_{14}H_{32}N_3$ . Stark kaustisches Öl (A. W. HOFMANN, J. 1861, 517). —  $C_{14}H_{32}N_3 + 3 HCl + 3 AuCl_3$ . —  $2 C_{14}H_{32}N_3 + 6 HCl + 3 PtCl_4$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

Tetraäthylpentaäthylentetrammoniumbromid  $C_{16}H_{42}N_4Br_4$  (A. W. HOFMANN, J. 1861, 521).

Tetraäthylhexaäthylentetrammoniumbromid  $C_{18}H_{48}N_4Br_4$  (A. W. HOFMANN, J. 1861, 521).

Diäthylidiäthylendiamin, N,N'-Diäthyl-piperazin  $C_8H_{18}N_2 = C_2H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} CH_2 & CH_2 \\ | & | \\ CH_2 & CH_2 \end{smallmatrix} N \cdot C_2H_5$  a. Syst. No. 3460.

$\alpha$ -Amino- $\beta$ -diäthylamino-äthan, N,N'-Diäthyl-äthylendiamin  $C_8H_{18}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Man erhitzt 23 g N-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit 13 g Diäthylamin 3 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° und zersetzt das Produkt (1 Tl.) durch 2-stdg. Kochen mit 5 Tln. Salzsäure von 20% (RISTENPART, B. 29, 2526). — Flüssig.  $K_p$ : 145°.  $D_{20}^{25}$ : 0,827. Raucht an feuchter Luft. — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_8H_{18}N_2 + 2 AuCl_3$ . Flache citronengelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 161–163°. —  $C_8H_{18}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Säulen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 230° unter HCl-Entwicklung.

$\alpha,\beta$ -Bis-[diäthylamino]-äthan, N,N,N',N'-Tetraäthyl-äthylendiamin  $C_{12}H_{28}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Das Bis-hydrobromid entsteht neben Okaäthyltriäthylentetrammoniumbromid (s. S. 252) aus Äthylbromid und Diäthylamin (A. W. HOFMANN, J. 1861, 520). Das Bis-jodid entsteht neben anderen Verbindungen aus Äthylendiamin

und  $C_2H_5I$  (A. W. HOFMANN, *J.* 1859, 386). — Die durch  $Ag_2O$  in Freiheit gesetzte Base ist mit Wasserdampf flüchtig. —  $C_{10}H_{24}N_2 + 2HBr$ . —  $C_{10}H_{24}N_2 + 2HI$ .

Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Tetraäthyläthylendiamins aus Äthylenbromid und Diäthylamin wurde erhalten das Bromid des

Oktäethyltriäthylentetrammoniumhydroxyds  $C_{22}H_{58}O_4N_4 = C_{22}H_{54}N_4(OH)_4$ . Aus dem Bromid wird durch  $Ag_2O$  die nicht flüchtige, freie Base erhalten (A. W. HOFMANN, *J.* 1861, 520). —  $C_{22}H_{54}N_4Br_4$ . —  $C_{22}H_{54}N_4I_4$ . In Wasser leicht lösliche Krystalle. —  $C_{22}H_{54}N_4Cl_4 + 4AuCl_3$ . Krystalle. —  $C_{22}H_{54}N_4Cl_4 + 2PtCl_4$ . Blättchen, in Wasser fast unlöslich.

Behandelt man die freie Base mit Äthyljodid, so resultiert

Enneaäthyltriäthylentetrammoniumjodid  $C_{24}H_{58}N_4I_4$ .

**N.N.N.N'-Hexaäthyl-äthylen-bis-ammoniumhydroxyd, Äthylen-bis-[triäthylammoniumhydroxyd], N.N.N.N'-Tetraäthyl-äthylendiamin-bis-hydroxyäthylat**  $C_{14}H_{38}O_2N_2 = HO \cdot (C_2H_5)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . Das Jodid bildet sich neben anderen Verbindungen bei der Einw. von  $C_2H_5I$  auf Äthylendiamin (A. W. HOFMANN, *J.* 1859, 386). Das Bromid entsteht aus Triäthylamin und Äthylenbromid bei 6-stdg. Erwärmen auf 80–90° in Alkohol (LUCIUS, *Ar.* 245, 251). — Salze.  $C_{14}H_{34}N_2Br_2$ . Derbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 245–246° (L.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser (L.). Gibt mit alkoh. Kalilauge die freie Base (L.). —  $C_{14}H_{34}N_2I_2$  (H.). —  $C_{14}H_{34}N_2Cl_2 + PtCl_4$ . Orangerote Nadeln. F: 211° (Zers.) (L.).

**N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-N-propyl-äthylendiammoniumsalze**  
 $Ac \cdot (C_2H_5)(C_2H_5)(CH_3)N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH(CH_3)(C_2H_5) \cdot Ac$  und **N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-N.N'-dipropyl-äthylendiammoniumsalze**  $Ac \cdot (C_2H_5)(C_2H_5)(CH_3)N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_2H_5) \cdot Ac$  s. VAN RIJN, *C.* 1898 I, 727.

**$\alpha\beta$ -Bis-[isobutylidenamino]-äthan, N.N'-Disobutyliden-äthylendiamin**  $C_{10}H_{20}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin auf eine äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd bei 0° (KOLDA, *M.* 19, 610). — Wasserhelle dickliche Flüssigkeit von eigentümlichem gewürzhaftem Geruch.  $Kp_{760}$ : 87–89°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Beim Stehen an feuchter Luft, beim Zusammenbringen mit verd. Säuren, sowie beim Kochen mit Wasser zerfällt die Base in ihre Komponenten. —  $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelblich, amorph. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

**$\alpha\beta$ -Bis-[isocamylidenamino]-äthan, N.N'-Disocamyliden-äthylendiamin**  $C_{12}H_{24}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd in Äther auf 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin (KOLDA, *M.* 19, 615). — Sirupartige wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruch und stark basischem Charakter.  $Kp_{760}$ : 123–125°. Leicht löslich in Äther und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Petroleumäther. —  $C_{12}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

**Glyoxalderivat des Äthylendiamins**  $C_6H_{14}ON_4$ . Konstitution vielleicht  

$$\begin{array}{l} CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \\ CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \end{array} \rangle CH \cdot CHO$$
. — B. Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Glyoxal in 90%igem Alkohol auf 2 Mol.-Gew. Äthylendiamin (KOLDA, *M.* 19, 623). — Braungelbe, schwach durchsichtige, lamellenartige Masse. F: 145–146°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_6H_{14}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Amorph.

**N.N'-Bis-[methyl-acetonyl-methylen]-äthylendiamin** bzw. **Äthylen-bis-[2-amino-penten-(2)-on-(4)]**  $C_{13}H_{26}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Mol. Äthylendiamin und 2 Mol. Acetylaceton (A. COMBES, C. COMBES, *C. r.* 108, 1252; *B.* [3] 7, 788). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111,5° (korr.). Siedet im Vakuum unzersetzt bei 245°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, unlöslich in Äther. —  $C_{12}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$ . Schmilzt oberhalb 280°. Wird durch Wasser zersetzt. —  $CuC_{12}H_{18}O_2N_2$ . Violette rechteckige Täfelchen. F: 137°.

**N-Äthyliden-N'-[ $\gamma$ -oxy-butylden]-äthylendiamin**  $C_7H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. einer äther. Lösung von Acetaldehyd auf Äthylendiamin bei 8–10° (KOLDA, *M.* 19, 617). — Feines weißes Pulver. F: 111–113°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Bei der Zers. mit Wasser entstehen Äthylendiamin, Acetaldehyd und Crotonaldehyd. —  $C_7H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Amorph. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

**$\alpha,\beta$ -Bis-[formamino]-äthan, N,N'-Di-formyl-äthylendiamin**  $C_4H_8O_2N_2 = OHC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$ . B. Bei der Einw. von Chloral auf Äthylendiamin (A. W. HOFMANN, B. 5, 247). — Sirup. Wird durch Säuren und Alkalien leicht gespalten in Ameisensäure und Äthylendiamin.

**N-Trichloracetyl-äthylendiamin**  $C_4H_8ON_2Cl_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ .

Eine Verbindung  $C_4H_8ON_2Cl_3$ , die von CH. CLOEZ (A. ch. [6] 9, 218) als Trichloracetyl-äthylendiamin beschrieben wurde, aber eine andere Konstitution gehabt haben dürfte, s. S. 250.

**$\alpha,\beta$ -Bis-[acetamino]-äthan, N,N'-Diacetyl-äthylendiamin, Äthylen-bis-acetamid**  $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt ein Gemisch aus 2 Tln. Äthylendiaminhydrat und 3 Tln. Essigsäureanhydrid, bis der Siedepunkt auf 170° bis 175° gestiegen ist (A. W. HOFMANN, B. 21, 2332). — Nadeln. F: 172°. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Geht bei der Destillation teilweise,

leichter beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom, in Äthylenäthylendiamin  $\begin{matrix} CH_2 \cdot N \\ | \quad \diagup \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ C \cdot CH_3 \end{matrix}$  (Syst. No. 3461) über. —  $C_8H_{16}O_4N_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. —  $2C_8H_{16}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Tiefrote Krystalle.

**$\alpha,\beta$ -Bis-[propionylamino]-äthan, N,N'-Dipropionyl-äthylendiamin**  $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht neben Propenyläthylendiamin (Syst. No. 3461) bei der Destillation von 10 g salzsaurem Äthylendiamin mit 18 g propionsaurem Natrium (KLINGENSTEIN, B. 28, 1175). Aus Äthylendiamin und Propionsäureanhydrid oder Propionsäurechlorid in Äther (CHATTAWAY, Soc. 87, 383). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 160–162° (K.), 192° (CH.). Leicht löslich in Alkohol (CH.).

**$\alpha,\beta$ -Bis-[butyrylamino]-äthan**  $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht neben Butenyläthylendiamin (Syst. No. 3461) bei der Destillation von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Äthylendiamin mit 2 Mol.-Gew. buttersaurem Natrium (KLINGENSTEIN, B. 28, 1176). —  $K_{p_{23}}$ : ca. 230°.

**Äthylen-bis-oxamidsäure**  $C_6H_8O_6N_2 = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln von 7 g N,N'-Bis-[cyanacetyl]-äthylendiamin (s. u.), verteilt in 50 ccm Wasser, mit 460–470 ccm einer kalt gesättigten Lösung von  $KMnO_4$ ; man läßt 18 Stdn. stehen und füllt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (GUARESCHI, B. 26 Ref., 92; J. 1892, 1690; C. 1892 II, 516). — Krystallisiert aus Wasser mit 2  $H_2O$  in glänzenden Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 100°. F: 202–202,5°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther. —  $Ag_2C_6H_8O_6N_2$ . Krystallpulver.

**Äthylen-bis-oxamidsäureäthylester**  $C_{10}H_{16}O_6N_2 = C_4H_9O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Diäthylmalat und Äthylendiamin in alkoh. Lösung (A. W. HOFMANN, B. 5, 247). — Schuppen.

**$\alpha,\beta$ -Bis-[cyanacetyl-amino]-äthan, N,N'-Bis-[cyanacetyl]-äthylendiamin**  $C_8H_{10}O_2N_4 = NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus Cyanessigester und Äthylendiamin (GUARESCHI, B. 25 Ref., 326; J. 1892, 1689; C. 1892 I, 382). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190–191,5°. In kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. — Beim Behandeln mit Kaliumpermanganat entstehen HCN, Äthylen-bis-oxamidsäure (s. o.) und etwas Oxamid (G., C. 1892 II, 516).

**$\alpha,\beta$ -Bis-[ $\beta$ -carboxy-propionylamino]-äthan, Äthylen-bis-succinamidsäure**  $C_{10}H_{16}O_6N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 10 Minuten langem Kochen von 22,4 g Äthylen-bis-succinimid  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ | \quad \diagup \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \begin{matrix} \diagdown \quad CO \cdot CH_2 \\ \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix}$  (Syst. No. 3201) mit 20 g Barythydrat und Wasser (MASON, Soc. 55, 12). — Viereckige Tafeln. F: 184–185°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Geht beim Erwärmen mit saurehaltigem Wasser sehr leicht in Äthylen-bis-succinimid über. —  $CaC_{10}H_{14}O_6N_2 + 3H_2O$ . Prismen. —  $Ag_2C_{10}H_{14}O_6N_2$ . Unlöslicher Niederschlag.

**Acetylendicarbonsäure-äthylester-[ $\beta$ -amino-äthyl-amid]**  $C_8H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Äthylendiamin mit 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure-diäthylester, gelöst in absol. Alkohol (FORSSELL, B. 24, 1848). — Nadeln oder Säulen (aus heißem Alkohol). F: 161°.

**N-Carboxy-äthylendiamin, N-[ $\beta$ -Amino-äthyl]-carbamidsäure**  $C_3H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2H$ . B. Aus Äthylendiamin und Kohlendioxyd (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 123138; C. 1901 II, 519). — Luft- und lichtbeständig. Verflüchtigt sich im Röhrchen gegen 170°. Leicht löslich in Wasser; die Lösung reagiert stark alkalisch.

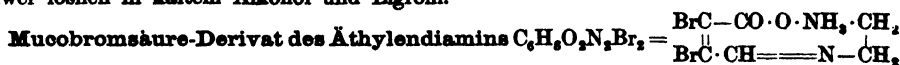


wärmen von 22 g Acetessigsäuremethylester, gelöst in 2 Vol. Alkohol mit 15 g Äthylendiamin auf dem Wasserbade (MASON, DRYFOOS, Soc. 63, 1311). — Tafeln (aus Alkohol). F: 136–137°. Leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Diäthylester  $C_8H_{14}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH: C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH: CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Vermischen der Lösung von 2 Mol.-Gew. Acetessigsäureäthylester in dem gleichen Volumen Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin (MASON, B. 20, 274; Ges. f. chem. Industrie [Basel], D. R. P. 39149; *Frdl.* 1, 214). — Prismen (aus Alkohol). F: 126–127°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

Äthyl-bis-[β-imino-α-methyl-buttersäure-äthylester] bzw. Äthyl-bis-[β-amino-α-methyl-crotonsäure-äthylester]  $C_{14}H_{24}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 12 g Methylacetessigsäureäthylester, 8 g Äthylendiamin und 20 ccm Alkohol (MASON, DRYFOOS, Soc. 63, 1310). — Dicke Tafeln (aus Alkohol). F: 103–104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin.

Äthyl-bis-[β-imino-α-äthyl-buttersäure-äthylester] bzw. Äthyl-bis-[β-amino-α-äthyl-crotonsäure-äthylester]  $C_{16}H_{26}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 14 g Äthylacetessigsäureäthylester, 8 g Äthylendiamin und 20 ccm Alkohol (MASON, DRYFOOS, Soc. 63, 1310). — Tafeln. F: 106–107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin.



oder  $HO_2C \cdot CBr: CBr \cdot CH \begin{array}{c} \diagup NH-CH_2 \\ \diagdown NH-CH_2 \end{array}$ . B. Durch [Eintropfen von Äthylendiaminhydrat in eine absol.-alkoh. Lösung von Mucobromsäure  $OHC \cdot CBr: CBr \cdot CO_2H$  (BISTRZYCKI, HERBST, B. 34, 1020). — Gelbe Kryställchen. Zersetzt sich bei 117°. Löslich in kalter verd. Soda. Unlöslich in organischen Solvenzien; verharzt an der Luft.

Äthyl-bis-[iminomethyl-malonsäure-diäthylester] bzw. Äthyl-bis-[amino-methylen-malonsäure-diäthylester]  $C_{16}H_{26}O_6N_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C) \cdot CH: CH: N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N: CH: CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  bzw.  $(C_2H_5 \cdot O_2C) \cdot C: CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH: C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Entsteht neben Äthylmalonamid  $H_2C \begin{array}{c} \diagup CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \cdot NH \cdot CH_2 \end{array}$  (Syst.-No. 3587) bei mehrstdg. Stehen von α,γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester mit wäßr. Äthylendiaminlösung (RUHMANN, SEDGWICK, B. 28, 823). — Prismen (aus Wasser). F: 126°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

Bis-[β-amino-äthyl]-amin, Diäthylentriamin  $C_6H_{12}N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Die bei der Einw. von  $NH_3$  auf Äthylbromid gebildeten Amine vom Siedepunkt 200–230° werden in Platindoppelsalze übergeführt; zuerst krystallisiert das schwerer lösliche Doppelsalz des Diäthylentriamins, in der Mutterlauge bleibt das Doppelsalz des Triäthylentriamins (S. 249) (A. W. HOFMANN, J. 1861, 514; B. 23, 3711). — Stark alkal. Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 208°. Mit Wasser und Alkohol mischbar; in Äther fast unlöslich. Bildet schwerer ein Hydrat als die Diamine. Die Salze sind leicht löslich in  $H_2O$ , schwer in Alkohol. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids entstehen salzsaures Piperazin (Syst. No. 3460) und  $NH_4Cl$  (A. W. H., B. 23, 3724). —  $2C_6H_{12}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln. Kann nicht unzersetzt umkrystallisiert werden.

Diäthyl-diäthylentriamin  $C_8H_{18}N_3 = (C_2H_5)_3N \cdot H_2(C_2H_5)_2$ . B. Findet sich in den höher siedenden Produkten der Einw. von ammoniakhaltigem Äthylamin auf Äthylbromid (A. W. HOFMANN, J. 1861, 518). —  $C_8H_{18}N_3 + 3HCl$ . Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol oder Äther. —  $C_8H_{18}N_3 + 2HI$ . —  $C_8H_{18}N_3 + 3HI$ . —  $C_8H_{18}N_3 + 3HNO_3$ . Rektanguläre Tafeln.

N,N'-Bis-[β-amino-äthyl]-äthylendiamin, Triäthylentetramin  $C_8H_{18}N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Äthylbromid und Äthylendiamin oder — weniger rein — aus Äthylbromid und alkoh. Ammoniak (A. W. HOFMANN, J. 1861, 519), besser bei 12-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Äthylendiaminhydrat mit 2 Tln. Äthylchlorid und etwas Wasser auf 100° (A. W. HOFMANN, B. 23, 3712). — Zähflüssig. Erstarrt bei –18° krystallinisch und schmilzt bei +12°. Kp: 266–267°.  $D_{25}^{25} = 0,9817$ . Löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze lösen sich meist leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Das Hydrochlorid zerfällt bei der Destillation in  $NH_4Cl$  und salzsaures Piperazin (Syst. No. 3460) (A. W. H., B. 23, 3725). —  $C_8H_{18}N_4 + 4HCl$  (bei 100°). —  $C_8H_{18}N_4 + 3HBr$ . —



$C_6H_{12}N_4 + 4HBr + H_2O$ . Prismen (aus verd. Alkohol). Rhombisch pyramidal (Fock, *B.* 23, 3714; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 58). —  $C_6H_{12}N_4 + 4HCl + 4AuCl_3$ . Schimmernde Blättchen. —  $C_6H_{12}N_4 + 4HCl + 8AuCl_3$ . Unlöslich in Wasser. —  $C_6H_{12}N_4 + 4HCl + 2PtCl_4$  (bei 100°). Dünne, schwer lösliche Blättchen.

Äthyl-bis-[β-äthylamino-äthyl]-amin, Triäthyl-diäthylentriamin  $C_{10}H_{22}N_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Äthylamin und Äthylendibromid, neben anderen Produkten (A. W. Hofmann, *J.* 1861, 517). — Siedet bei 220–250°. —  $2C_{10}H_{22}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$ . Schwer löslich in Wasser.

Tris-[β-amino-äthyl]-amin, Triamino-triäthylamin  $C_6H_{12}N_4 = N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen auf 150° von 2 g Tris-[β-phthalimido-äthyl]-amin  $\left[ C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \right]_3 N$  (Syst. No. 3218) mit 5 ccm konz. Salzsäure (RISTENPART, *B.* 29, 2531). — Dickflüssig. Erstarrt an der Luft durch Aufnahme von Kohlendioxyd.  $Kp_{740}$ : 263°.  $D_4^{20}$ : 0,977. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol und Chloroform. —  $C_6H_{12}N_4 + 3HCl$ . Irisierende Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. —  $C_6H_{12}N_4 + 3HBr$ . Stäbchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis gegen 300°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_6H_{12}N_4 + 3HCl + 3AuCl_3$ . Dunkelgelbe Blättchen. *F.*: 185° (Zers.). —  $2C_6H_{12}N_4 + 6HCl + 3PtCl_4$ . Tafeln. Zersetzt sich bei 280° unter Aufschäumen.

N,N'-Dichlor-N,N'-diacetyl-äthylendiamin  $C_6H_{10}O_2N_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus N,N'-Diacetyl-äthylendiamin und unterchloriger Säure in wäßr. Lösung (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 382). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroleum). *F.*: 94°. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Abgabe von Chlor.

N,N'-Dichlor-N,N'-dipropionyl-äthylendiamin  $C_8H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_2H_5 \cdot CO \cdot NCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus N,N'-Dipropionyl-äthylendiamin in Chloroform und unterchloriger Säure in Wasser (CH., *Soc.* 87, 384). — Hellgelbes Öl. Explodiert beim Erhitzen.

α,β-Bis-[dichloramino]-äthan, N,N,N',N'-Tetrachlor-äthylendiamin  $C_2H_4N_4Cl_4 = Cl_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCl_2$ . *B.* Aus Äthylendiamin in 50%iger Essigsäure beim Eingießen in überschüssige Chlorkalklösung (CH., *Soc.* 87, 381). — Gelbes Öl von sehr stechendem und die Augen reizendem Geruch.  $Kp_{60}$ : 116°. Explodiert beim Erhitzen unter Luftdruck.

N,N'-Dibrom-N,N'-diacetyl-äthylendiamin  $C_6H_{10}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus N,N'-Diacetyl-äthylendiamin und unterbromiger Säure in wäßr. Lösung (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 383). — Gelbliche Prismen. *F.*: 150–155° (Zers.).

N,N'-Dibrom-N,N'-dipropionyl-äthylendiamin  $C_8H_{14}O_2N_2Br_2 = C_2H_5 \cdot CO \cdot NBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog wie bei der entsprechenden Chlorverbindung (CH., *Soc.* 87, 384). — Hellgelbe Prismen. *F.*: 112°. Zersetzt sich gegen 160° unter Explosion.

α,β-Bis-[dibromamino]-äthan, N,N,N',N'-Tetrabrom-äthylendiamin  $C_2H_4N_4Br_4 = Br_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NBr_2$ . *B.* Aus Äthylendiamin in Essigsäure und überschüssiger unterbromiger Säure (CH., *Soc.* 87, 382). — Orangerote sechseckige Prismen (aus Chloroform). *F.*: 62°. Explosiv. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Äthylendiamin-N-sulfinsäure, N-[β-Amino-äthyl]-thionamidsäure  $C_2H_5O_2N_2S = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$ . *B.* Bildet sich allmählich durch Abspaltung von  $SO_2$  aus der Äthyl-bis-thionamidsäure (s. u.) (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* 30, 1011). — Weiße, sehr hygroskopische Masse, die sich beim Erhitzen zersetzt.

Äthylendiamin-N,N'-disulfinsäure, Äthyl-bis-thionamidsäure  $C_2H_4O_4N_2S_2 = HO_2S \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$ . *B.* Beim Einleiten von  $SO_2$  in die äther. Suspension von wasserfreiem Äthylendiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* 30, 1011). — Weiße, sich bald gelb färbende, hygroskopische Masse, welche sehr schnell 1 Mol.  $SO_2$  verliert und in N-[β-Amino-äthyl]-thionamidsäure (s. o.) übergeht.

α,β-Bis-[thionylamino]-äthan, N,N'-Dithionyl-äthylendiamin  $C_2H_4O_2N_2S_2 = OS \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot SO$ . *B.* Beim Zutropfen von Thionylchlorid zu einer durch eine Kältemischung gekühlten äther. Suspension von wasserfreiem Äthylendiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* 30, 1009). — Hellgelbe, dickliche, wie Chlorkalk riechende Flüssigkeit bezw. bei +5,5° schmelzende Krystalle.  $Kp_{76}$ : 100°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird durch Wasser allmählich unter hydrolytischer Spaltung in Lösung gebracht. Verharzt sehr bald. Kondensiert sich mit Aldehyden zu Derivaten der N-[β-Amino-äthyl]-thionamidsäure.

N,N'-Dinitroso-N,N'-dimethyl-äthylendiamin  $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung von N,N-Dimethyl-äthylendiamin (SCHNEIDER, *B.* 28, 3076). — Schwach gelbgrüne Blätter (aus Alkohol + Äther). *F.*: 60–61°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

**N.N'-Dinitroso-N.N'-diäthyl-äthylendiamin**  $C_6H_{14}O_2N_4 = C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ . Gelbgrünes Öl. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther (SCHNEIDER, B. 28, 3077).

**$\alpha,\beta$ -Bis-[nitramino]-äthan, N.N'-Dinitro-äthylendiamin**  $C_2H_6O_4N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$  und sein Monomethyl- und Dimethyl-Derivat s. Syst. No. 395.

**N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbomethoxy-äthylendiamin, N.N'-Dinitro-äthylen-diurethylan**  $C_6H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Auflösen von Äthylen-diurethylan in höchst konz. Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 7, 259). — Nadeln (aus Wasser). F: 132°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol und Äther. — Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht verändert. Liefert mit Ammoniak N.N'-Dinitro-äthylendiamin (Syst. No. 395) und Carbamidsäuremethylester (F., K., R. 7, 343).

**N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbäthoxy-äthylendiamin, N.N'-Dinitro-äthylen-diurethan**  $C_6H_{14}O_6N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Auflösen von Äthylen-diurethan in höchst konz. Salpetersäure (F., K., R. 7, 260). — Feine Nadeln (aus Wasser). F: 83–84°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol. — Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht verändert. Beim Destillieren mit Kalilauge werden Alkohol und N.N'-Dinitro-äthylendiamin abgespalten.

### 3. Diamine $C_3H_{10}N_2$ .

1. **1,2-Diamino-propane,  $\alpha,\beta$ -Diamino-propane, Propylendiamine**  $C_3H_{10}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

a) **Rechtsdrehendes Propylendiamin, d-Propylendiamin**  $C_3H_{10}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Man behandelt inaktives Propylendiamin mit d-Weinsäure, wobei das Di-d-tartrat des l-Propylendiamins auskristallisiert; man spaltet das zurückbleibende unreine Di-d-tartrat des d-Propylendiamins durch Kali und reinigt das erhaltene d-Propylendiamin, indem man mit l-Weinsäure das Di-l-tartrat darstellt und letzteres wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiert (TSCHUGAJEW, SOKOLOW, B. 42, 56). — Kp: 120,5°.  $D_4^{20}$ : 0,8584.  $[\alpha]_D^{25}$ : +29,78°. — Di-l-tartrat. F: 143°. —  $[Pt p n_2]Cl_2$  ( $p n = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ). Krystalle (aus verd. Alkohol). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Verdünnung: TSCH., S., B. 42, 58.  $[\alpha]_D^{25}$ : –46,45° (in Wasser;  $p = 8,27$ ). —  $[Pt p n_2](NO_3)_2$ .  $[\alpha]_D^{25}$ : –40,55° (in Wasser;  $p = 8,36$ ).

b) **Links-drehendes Propylendiamin, l-Propylendiamin**  $C_3H_{10}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Spaltung von inaktivem Propylendiamin mittels d-Weinsäure (BAUMANN, B. 28, 1180; TSCHUGAJEW, SOKOLOW, B. 42, 55). — Kp: 120,5° (TSCH., S.).  $D_4^{20}$ : 0,91186 (B.);  $D_4^{20}$ : 0,8588 (TSCH., S.). Leicht löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Äther (B.).  $[\alpha]_D^{25}$ : –20,957° (B.);  $[\alpha]_D^{25}$ : –29,70° (TSCH., S.).

$C_3H_{10}N_2 + 2 HCl$ . F: 240°.  $[\alpha]_D^{25}$ : –4,04° (in Wasser;  $p = 19,92$ ) (TSCH., S., B. 40, 3463). — Di-d-tartrat. F: 141° (B.), 143° (TSCH., S.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

$[Co p n_2]I_2 + 2 H_2O$  ( $p n = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ). Braungelbe Nadelchen (aus heißem Wasser). Eine bei 25° gesättigte wäbr. Lösung enthält 11,36% Salz. Für die entwässerte Verbindung ist  $[\alpha]_D^{25}$ : +23,63° (in Wasser;  $p = 3,38$ ) (TSCH., S., B. 42, 56). —  $[Ni p n_2]Cl_2 + 2 H_2O$ .  $[\alpha]_D^{25}$ : +14,13° (in Wasser;  $p = 11,04$ ) (TSCH., S., B. 40, 3464). —  $[Pd p n_2]Cl_2$ .  $[\alpha]_D^{25}$ : +79,25° (in Wasser;  $p = 17,68$ ) (TSCH., S., B. 40, 3464). Elektrische Leitfähigkeit: TSCH., S. —  $[Pt p n_2]Cl_2$ . Löslichkeit in Alkohol verschiedener Verdünnung: TSCH., S., B. 42, 58.  $[\alpha]_D^{25}$ : +46,37° (in Wasser;  $p = 16,61$ ) (TSCH., S., B. 40, 3464). Elektrische Leitfähigkeit: TSCH., S., B. 40, 3464. —  $[Pt p n_2]Cl_2$ . Vgl. darüber TSCH., S., B. 40, 3463. —  $[Pt p n_2(NH_4)]Cl_2$ .  $[\alpha]_D^{25}$ : +25,17° (in Wasser;  $p = 17,47$ ) (TSCH., S., B. 40, 3464). Elektrische Leitfähigkeit: TSCH., S. —  $[Pt en p n]Cl_2$  ( $en = \text{Äthylendiamin}$ ).  $[\alpha]_D^{25}$ : +24,07° (in Wasser;  $p = 19,08$ ) (TSCH., S., B. 40, 3464).

c) **Inaktives Propylendiamin, dl-Propylendiamin**  $C_3H_{10}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Propylenbromid und überschüssigem alkoh. Ammoniak bei 100° (A. W. HOFMANN, B. 6, 308). Bei der Reduktion von Propylennitrosit  $C_3H_7O_2N_2$  (Bd. I, S. 198) durch Zinn und Salzsäure (N. DEMJANOW, ZH. 33, 277; C. 1901 II, 333). — Wasserfreies Propylendiamin, durch Entwässern des Hydrats (s. u.) gewonnen, siedet bei 119–120° (A. W. H.).  $D_4^{20}$ : 0,878 (A. W. H.). Zieht begierig Wasser an, dabei das Hydrat  $2C_3H_9N_2 + H_2O$  bildend, wozu nur durch Natrium alles Wasser entzogen werden kann (A. W. H.).

Salzsaures Propylendiamin  $C_3H_{10}N_2 + 2HCl$ . Lange Nadeln (A. W. H., B. 6, 311). F:  $220^\circ$  (STRACHEN, B. 21, 2359). In Wasser außerordentlich löslich; auch in Alkohol löslich (A. W. H.).

*Verbindungen des dl-Propylendiamins (bezw. seiner Salze) mit Metallsalzen.*

Vorbemerkung. Anordnung analog den entsprechenden Verbindungen des Äthylendiamins (vgl. Vorbemerkung auf S. 232).

In den folgenden Formeln ist für  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$  die Abkürzung „pn“ gebraucht.

● Tripropylendiaminchromisalze  $[Crpn_3]Ac.$   $[Crpn_3]I_3 + H_2O$ . B. Aus Trichlorotripyridinchrom  $[CrPy_3Cl_3]$  (Syst. No. 3051) und Propylendiaminhydrat; man setzt das entstandene Chlorid mit KI um (PFEIFFER, Z. a. Ch. 24, 298; P., HARMANN, B. 36, 1064). Aus dem Rhodanid (s. u.) in wäBr. Lösung und KI (P., H.). Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther usw. (P., H.). —  $[Crpn_3](SCN)_3$ . B. Aus  $[Cr(SCN)_3]K_3$  und Propylendiaminhydrat (P., H., B. 36, 1063). Gelbe glänzende Nadelchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Pyridin. —  $[Crpn_3][Cr(CN)_6]$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (P., H.). —  $[Crpn_3][Cr(SCN)_6]$ . Schokoladefarbener Niederschlag. Unlöslich in Wasser (P., H.). —  $[Crpn_3][Co(CN)_6] + aq$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (P., H.). Der Wassergehalt wechselt (P., GASSMANN, A. 346, 76). —  $[Crpn_3][Co(C_2O_4)_3] + aq$ . Grasgrüner krystallinischer Niederschlag. In Wasser unlöslich (P., G.). ● ● — ● Diäthylendiaminpropylendiaminchromisalze  $[Cren_2pn]Ac.$   $[Cren_2pn]Br_3 + 3H_2O$ . B. Aus dem entsprechenden Jodid oder Rhodanid (s. u.) durch KBr in wäBr. durch Bromwasserstoffsäure angesäuerter Lösung (PFEIFFER, Z. a. Ch. 58, 308). Gelbe Nadelchen. Unlöslich in Alkohol, Äther, leicht löslich in Wasser. —  $[Cren_2pn]I_3 + 2H_2O$ . Gelbe Nadelchen (P., Z. a. Ch. 58, 309). —  $[Cren_2pn](SCN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Man erwärmt cis- oder trans-Dichlorodiäthylendiaminchlorid  $[Cren_2Cl_2]Cl$  (S. 235) mit Propylendiaminhydrat auf dem Wasserbad, löst die gelbgewordene Masse in Wasser und setzt eine konz. wäBr. Rhodanammoniumlösung zu (P., Z. a. Ch. 56, 269; 58, 310, 311). Gelbe Nadelchen. Leicht löslich in Wasser. —  $[Cren_2pn][Cr(CN)_6] + 3H_2O$ . Gelbe Kryställchen. In Wasser sehr wenig löslich (P., Z. a. Ch. 58, 314). —  $[Cren_2pn][Cr(C_2O_4)_3] + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Grausilberne Blättchen (P., Z. a. Ch. 58, 312). —  $[Cren_2pn][Co(CN)_6] + 3H_2O$ . Gelbe Krystalle. In Wasser sehr wenig löslich (P., Z. a. Ch. 58, 315). —  $[Cren_2pn][Co(C_2O_4)_3] + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Grüne Nadeln (P., Z. a. Ch. 58, 313). ● ●

● Tripropylendiaminkobaltisalze  $[Copen_3]Ac.$   $[Copen_3]Cl_3 + H_2O$ . B. Beim Erwärmen von Chloropentaminkobaltichlorid  $[Co(NH_2)_5Cl]Cl_2$  mit Propylendiaminhydrat auf dem Wasserbade (PFEIFFER, GASSMANN, A. 346, 62). Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser. —  $[Copen_3]Br_3 + H_2O$ . Gelbe Nadeln. 2 ccm einer bei  $16^\circ$  gesättigten wäBr. Lösung enthalten 0,1780 g wasserfreies Salz (P., G.). —  $[Copen_3]I_3 + H_2O$ . Goldglänzende gelbe Nadeln. 2 ccm einer bei  $16^\circ$  gesättigten wäBr. Lösung enthalten 0,0868 g wasserfreies Salz (P., G.). Die bei  $25^\circ$  gesättigte wäBr. Lösung enthält 5,98% Salz (TSCHUGAJEW, SOKOLOV, B. 42, 56). —  $[Copen_3](NO_3)_3$ . Nadel förmige gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser (P., G.). —  $[Copen_3](SCN)_3$ . Hellgelbe Krystalle. 2 ccm einer bei  $16^\circ$  gesättigten wäBr. Lösung enthalten 0,016 g Salz (P., G.). —  $[Copen_3][Cr(CN)_6] + 3H_2O$ . Goldgelbe Blättchen. In Wasser unlöslich (P., G.). —  $[Copen_3][Cr(C_2O_4)_3] + aq$ . Braune Krystalle (P., G.). —  $[Copen_3][Fe(CN)_6] + 3H_2O$ . Goldgelbe glänzende Nadelchen. In Wasser unlöslich (P., G.). —  $[Copen_3][Co(CN)_6] + 2H_2O$ . Gelbe glänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser (P., G.). ● ● — ● Dichlorodipropylendiaminkobaltisalze  $[Copen_2Cl_2]Ac.$  a) cis-Reihe, 1,2-Salze, „Propylendiamindichlorovioleokobaltsalze“

$\begin{bmatrix} pn & Cl \\ pn & Co \\ pn & Cl \end{bmatrix} Ac.$   $[Copen_2Cl_2]Cl$ . B. Durch mehrmaliges Abdampfen des trans-Dichlorodipropylendiaminkobaltichlorids mit Wasser auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei  $105^\circ$  (WERNER, FRÖHLICH, B. 40, 2233). Violette krystallinische Pulver. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Salzsäure in trans-Dichlorodipropylendiaminkobaltichlorid verwandelt. —  $[Copen_2Cl_2]_2S_2O_8$ . Violette Krystalle (W., F.). — b) trans-Reihe, 1,6-Salze, „Propylendiamindichloropräseokobaltsalze“

$\begin{bmatrix} pn & Cl \\ Cl & Co \\ pn & pn \end{bmatrix} Ac.$   $[Copen_2Cl_2]Cl$ . B. Man löst 150 g  $CoCl_2 + 6H_2O$  in 2 Liter Wasser, gibt zu der filtrierten Lösung eine Lösung von 50 g Propylendiaminhydrat in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser, oxydiert die Lösung mittels eines 8 Stunden lang hindurchgesaugten Luftstroms, versetzt die entstandene granatrote Lösung mit 1 Liter konz. Salzsäure und konzentriert die Lösung auf

$\frac{1}{2}$  ihres Vol.; man löst das nach 24 Stunden abgeschiedene saure Chlorid in 95%igem Alkohol und fällt mit Äther (WERNER, DAWE, B. 40, 790; W., FRÖHLICH, B. 40, 2228). Hellgrüne Blättchen. 1 g löst sich in 2,7 ccm kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol (W., F.). Geht beim Abdampfen mit Wasser in cis-[Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl über (W., F.). — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl + HCl + 2 H<sub>2</sub>O. Dunkelgrüne Tafeln. Wird beim Liegen an der Luft matt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert bei 105° HCl und Wasser und geht dabei zum großen Teil in cis-[Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl über. Wird durch Behandlung mit 95%igem Alkohol und Fällen der Lösung mit Äther in neutrales trans-Chlorid übergeführt (W., F.; vgl. W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl + AuCl<sub>3</sub>. Nadelförmige grasgrüne Krystalle (W., F.). — 3 [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl + 2 HgCl<sub>2</sub>. Dunkelgrüne Krystalle (W., F.). — 2 [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl + PtCl<sub>4</sub>. Mattgrünes feinkrystallinisches Pulver (W., F.). — 2 [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl + PtCl<sub>4</sub>. Dunkelgrüne Prismen (W., F.). — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Br + H<sub>2</sub>O. Mattgrünes Krystallpulver. Verliert das Wasser bei 105°. Sehr leicht löslich in Wasser (W., F.). — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]I. Gelbgrünes Pulver. Sehr zersetzlich (W., F.). — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>H + 2 H<sub>2</sub>O. Grüne Nadelchen. Verliert das Wasser bei 105°. Leicht löslich in Wasser (W., F.). — 2 [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>Ag + AgNO<sub>3</sub>. Malachitgrüne Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (W., F.). — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Grüne Nadelchen (W., F.). — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]MnO<sub>4</sub>. Dunkelroter krystallinischer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen (W., F.). — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Mattgrüner krystallinischer Niederschlag. Verliert beim Trocknen das Krystallwasser (W., F.). — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]SCN. Matter, hellgrüner Niederschlag, der sich bei längerem Liegen verändert. (W., F.). — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Sattgrünes Pulver (W., F.). ● ● ● Diisorhodanodipropylendiaminkobaltisalze [Co pn<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]Ac. [Co pn<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]Cl + H<sub>2</sub>O. B. Durch Eindampfen des Rhodanids [Co pn<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]SCN mit verd. Salzsäure (WERNER, DAWE, B. 40, 792). Rubinrote Prismen. Ziemlich löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Chlor in wäbr. Lösung zu [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (s. u.) oxydiert. — [Co pn<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]Cl + SbCl<sub>5</sub>. Irisierende rotglänzende Nadelchen. Wird beim Liegen an der Luft durch Wasseraufnahme zersetzt (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]Br +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Dunkelgranatrote Prismen. Verwittert an der Luft (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]I + H<sub>2</sub>O. Rotbraune Kryställchen (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]SCN + H<sub>2</sub>O. B. Aus trans-[Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl in wäbr. Lösung mit KSCN (W., D.). Rubinrote vierkantige Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser mit rubinroter Farbe, schwer löslich in kaltem Wasser. ● ● ● Diammin-dipropylendiaminkobaltisalze [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Ac. [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl + H<sub>2</sub>O. B. Durch Einleiten von Chlor in die wäbr. Lösung eines Diisorhodandipropylendiaminkobaltisalzes [Co pn<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]Ac (WERNER, DAWE, B. 40, 794). Goldgelbe sechseckige Prismen. In Wasser sehr leicht löslich. — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl + AuCl<sub>3</sub>. Hellgoldgelbe Nadelchen. Schwer löslich in Wasser (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl + 2 HgCl<sub>2</sub>. Hellgelbe Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl + 2 SnCl<sub>4</sub>. Gelbrote Krystalle. Wird beim Erhitzen auf 110° blattgrün (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl + CoCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Hellgrüne Blättchen oder Schuppen, manchmal prismatische Nadeln (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br + H<sub>2</sub>O. Goldgelbe Nadeln (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]I<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. In zwei Formen erhalten: 1. Dunkelorange-rote derbe Krystalle. In Wasser weniger löslich als die zweite Form. 2. Nadeln von mehr gelber Farbe (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Orangefarbene Blätter (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Rötlichgelbe Nadelchen (W., D.). — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Strohgelbe Blättchen (W., D.). ● ● — [Co pn<sub>2</sub>][Co(CN)<sub>6</sub>] + 2 H<sub>2</sub>O s. S. 258. — ● Diäthylendiaminpropylendiaminkobaltisalze [Co en<sub>2</sub>pn]Ac. [Co en<sub>2</sub>pn]Br + 3 H<sub>2</sub>O. B. Man erwärmt cis- oder trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid [Co en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl (S. 240, 241) mit Propylendiaminhydrat bis zur Gelbfärbung, löst das gebildete Produkt in wenig Wasser und fällt mit konz. Bromwasserstoffsäure (PFLEIFER, Z. a. Ch. 58, 301). Braunstichig-gelbe, goldglänzende, prismatische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Die gesättigte wäbr. Lösung enthält bei 16° 15,55% wasserfreies Salz. — [Co en<sub>2</sub>pn]<sub>2</sub> +  $3\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Braunstichig-goldgelbe Nadeln. Die gesättigte wäbr. Lösung enthält bei 16°  $4\frac{1}{2}$ % wasserfreies Salz (P.). — [Co en<sub>2</sub>pn](SCN)<sub>2</sub>. Gelbe Kryställchen. Die gesättigte wäbr. Lösung enthält bei 16° 1,19% Salz (P.). — [Co en<sub>2</sub>pn][Cr(CN)<sub>6</sub>] + 4 H<sub>2</sub>O. Gelbe prismatische Nadeln. Unlöslich in Wasser (P.). — [Co en<sub>2</sub>pn][Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] +  $4\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Silbergraue Krystalle. Unlöslich in Wasser (P.). — [Co en<sub>2</sub>pn][Co(CN)<sub>6</sub>] + 3 H<sub>2</sub>O. Gelbe goldglänzende Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (P.). — [Co en<sub>2</sub>pn][Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 5 H<sub>2</sub>O. Grüne Kryställchen (P.). ● ● — 2 [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>Ag + AgNO<sub>3</sub> s. o. — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl + AuCl<sub>3</sub> s. o. — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + AuCl<sub>3</sub> s. o. — 3 [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl + 2 HgCl<sub>2</sub> s. o. — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + 2 HgCl<sub>2</sub> s. o. — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + 2 SnCl<sub>4</sub> s. o. — [Co pn<sub>2</sub>][Cr(CN)<sub>6</sub>] + 3 H<sub>2</sub>O s. S. 258. — [Co pn<sub>2</sub>][Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + aq s. S. 258. — [Cr pn<sub>2</sub>][Co(CN)<sub>6</sub>] + aq s. S. 258. — [Cr pn<sub>2</sub>][Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + aq s. S. 258. — [Co en<sub>2</sub>pn][Cr(CN)<sub>6</sub>] + 4 H<sub>2</sub>O s. o. — [Co en<sub>2</sub>pn][Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] +  $4\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O s. o. — [Cr en<sub>2</sub>pn][Co(CN)<sub>6</sub>] + 3 H<sub>2</sub>O s. S. 258. — [Cr en<sub>2</sub>pn][Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] +  $4\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O s. S. 258. — [Co pn<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>] + 3 H<sub>2</sub>O s. S. 258. — [Co pn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>] s. o. — [Co pn<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + CoCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O s. o.

●  $[Ni pn_2]Cl_2 + 2H_2O$ . B. Aus dem entsprechenden Sulfat (s. u.) durch  $BaCl_2$  (WERNER, Z. a. Ch. 21, 216). Rotviolette Krystalle. Weniger löslich in Wasser als das Sulfat. —  $[Ni pn_2]Br_2 + 2H_2O$ . Hellrotviolette Nadeln (W.). —  $[Ni pn_2]I_2 + 2H_2O$ . Rotviolette Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (W.). —  $[Ni pn_2]SO_4$ . B. Pulverisiertes Nickelsulfat  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  wird mit der berechneten Menge Propylendiamin auf freiem Feuer erhitzt, bis sich die Masse in ein dunkelvioletttes Salz verwandelt hat (W.). Pfirsichblütenfarbenes mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Sehr leicht löslich in warmem Wasser. —  $[Ni pn_2](CN)_2$ . Rosagefärbte Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (W.). —  $[Ni pn_2](SCN)_2$ . Rotviolette Krystallnadeln (W.). ● ● —  $NiBr_2 + 2pn + 2H_2O = [Ni pn_2(OH)_2]Br_2$  (vgl. W., Z. a. Ch. 21, 208). Rötlichblaue Krystalle, welche beim Trocknen grün werden. In Wasser dunkelblau löslich (W., Z. a. Ch. 21, 232). —  $Ni(SCN)_2 + 2pn$ . Violettröte Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser mit dunkelblauer Farbe; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W.). —  $Ni(SCN)_2 + pn + H_2O$ . Grünblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser (W.).

●  $[RuCl_2]pnH_2$ . Grün-schwarze Nadeln (GUTBIER, ZWICKER, B. 40, 694). —  $[RuBr_2]pnH_2$ . Bläulich-schwarze Nadeln (G., Z.). ● ●

●  $[Pd pn_2]Cl_2 + PdCl_2$ . Hellrote Nadeln (GUTBIER, WOERNLE, B. 39, 2716). —  $[Pd pn_2]Br_2 + PdBr_2$ . Hellrote Nadeln (G., WOE.). ● ● — ●  $[Pd pnCl_2]$ . Hellgelbe Nadeln (G., WOE., B. 39, 2718). —  $[Pd pnBr_2]$ . Dunkelgelbe Nadeln (G., WOE.). —  $[Pd pnI_2]$ . Bräunlich (grünlich) gelbe Nadeln (G., WOE.). ● ● — ●  $[PdCl_2]pnH_2$ . Hellbraune Blättchen (G., WOE., B. 39, 2719). —  $[PdBr_2]pnH_2$ . Rotbraune bronzeglänzende Blättchen (G., WOE.). ● ●

●  $[PdCl_2]pnH_2$ . Rote Blättchen (GUTBIER, WOERNLE, B. 39, 2720). —  $[PdBr_2]pnH_2$ . Dunkelgrün-schwarze Nadeln (G., WOE.). ● ●

●  $[IrCl_2]pnH_2$ . Braunrote, fast schwarze Platten (aus 10%iger Salzsäure). Rhombisch (LENK, Ph. Ch. 69, 308). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GUTBIER, LINDNER, Ph. Ch. 69, 312; G., RIESS, B. 42, 4773). —  $[IrBr_2]pnH_2$ . Dunkelblaue Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Empfindlich gegen Belichtung. Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure (G., R.). ● ●

●  $[Pt pn_2]Cl_2 + aq$ . B. Durch Kochen einer Lösung von  $[PtCl_2]K_2$  mit 2 Mol.-Gew. Propylendiamin (WERNER, Z. a. Ch. 21, 234). Weiße Blättchen. Löslichkeit in Alkohol verschiedener Verdünnung: Tschugajew, Sokolow, B. 42, 58. —  $[Pt pn_2]Br_2 + 2H_2O$  (?). Weiße Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser. Färbt sich beim Aufbewahren indigoblau (W.). —  $[Pt pn_2]I_2$ . Undeutliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (W.). ● ● —  $[Pt pnCl_2]$ . R. Bei Zusatz von Propylendiamin zu einer Lösung von  $[PtCl_2]K_2$  (W., Z. a. Ch. 21, 240). Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — ●  $[Pt pn(NH_2)_2]Cl_2$ . B. Durch Einw. von Ammoniak auf  $[Pt pnCl_2]$  (W.). Sehr leicht löslich. —  $[Pt pn(NH_2)_2]Cl_2 + PtCl_2$ . Lilafarben, mikrokrySTALLINISCH. Fast unlöslich (W.). ● ● —  $2[Co pn_2Cl_2]Cl + PtCl_2$  s. S. 259.

●  $[Pt pn_2]Cl_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von  $[Pt pn_2]Cl_2$  (WERNER, Z. a. Ch. 21, 236). Prismatische Krystalle. —  $[Pt pn_2Br_2]Cl_2$ . Gelbe Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser (W.). ● ● —  $[Pt pnCl_2]$ . B. Durch Einw. von Chlor auf  $[Pt pnCl_2]$  (W.). Citronengelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $[Pt pn(NH_2)_2Br_2]Cl_2$ . B. Durch Einw. von Brom auf eine konz. Lösung von  $[Pt pn(NH_2)_2]Cl_2$  (W.). Gelbe Krystalle. — ●  $[PtCl_2]pnH_2$ . Kleine vierseitige Tafeln (A. W. Hofmann, B. 6, 311). —  $[PtBr_2]pnH_2$ . Dunkelrote rektanguläre Prismen. Ist bei 270° noch nicht geschmolzen (GUTBIER, BAURIEDER, B. 42, 4248). ● ● —  $2[Co pn_2Cl_2]Cl + PtCl_2$  s. S. 259.

*Nebenprodukt bei der Bildung von Propylendiamin aus Propylenbromid und alkoh. Ammoniak:* Verbindung  $C_6H_5ON_2$ . Zähflüssiges Öl. Kp: 203–207°. Äußerst hygroskopisch. In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Benzol. Wird durch BaO nicht zersetzt. (STRACHE, B. 21, 2359).

#### Funktionelle Derivate des dl-Propylendiamins.

β-Amino-α-dimethylamino-propan-chlormethylat, Trimethyl-[β-amino-propyl]-ammoniumchlorid  $C_6H_{17}N_2Cl = H_2N \cdot CH(CH_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$ . B. Wurde einmal (unter nicht näher festgestellten Versuchsbedingungen) bei der Reduktion von Trimethyl-[β-oximino-propyl]-ammoniumchlorid durch Natriumamalgam in alkoh. durch Zusatz von Eisessig stets sauer gehaltener Lösung erhalten (E. Schmidt, Fourné, ar. 236, 347). —  $C_6H_{17}N_2Cl + AuCl_3$ . Bläugelb. F: 156°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — Chloroplatinat. F: 210°. Leicht löslich in Wasser.

$\alpha,\beta$ -Bis-[acetamino]-propan, N,N'-Diacetyl-propylendiamin  $C_8H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Propylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (STRACHE, B. 21, 2359). Bei der Destillation von salzsaurem Propylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Natriumacetat, neben Äthylpropylendiamin (Syst. No. 3461) (BAUMANN, B. 28, 1177; vgl. A. W. HOFMANN, B. 21, 2337). — Glänzende zerfließliche Nadeln (aus Benzol). F: 138–139° (St.).  $Kp_{16}$ : 190° (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (St.).

$\alpha,\beta$ -Bis-[propionylamino]-propan, N,N'-Dipropionyl-propylendiamin  $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Weiße Nadeln. F: 165°;  $Kp_{16}$ : 190° (BAUMANN, B. 28, 1178).

N-[ $\beta$ -Amino-propyl]-oxamidsäure  $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot H$  oder N-[ $\beta$ -Amino-isopropyl]-oxamidsäure  $C_5H_{10}O_3N_2 = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Vermischen der alkoh. Lösungen von Propylendiamin und Dimethyloxalat und längeres Kochen des gebildeten Niederschlages mit viel Wasser (STRACHE, B. 21, 2360). — Amorph. Schwer löslich in Wasser.

N-[ $\beta$ -Amino-propyl]-carbamidsäure  $C_4H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot H$  oder N-[ $\beta$ -Amino-isopropyl]-carbamidsäure  $C_4H_{10}O_3N_2 = HO_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Propylendiamin im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch (PETERS, B. 40, 1478, 1482). — Flocken. Zersetzt sich bei ca. –40°.

Propylen-bis-[ $\beta$ -imino-buttersäure-äthylester] bzw. Propylen-bis-[ $\beta$ -amino-crotonsäure-äthylester]  $C_{11}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Aus Propylendiamin und Acetessigester (STRACHE, B. 21, 2362). — Erstarrt nicht bei –15°. Destilliert unter Zers. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol.

2. 1.3-Diamino-propan,  $\alpha,\gamma$ -Diamino-propan, Trimethyldiamin  $C_3H_{10}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Man läßt 1 Tl. Trimethylenbromid mit 8–9 Tln. bei 0° gesättigtem, alkoh. Ammoniak 3–4 Tage lang stehen; man verdampft dann zur Trockne, destilliert den Rückstand mit Natronlauge, neutralisiert das Destillat mit Salzsäure, verdunstet die Lösung, zerlegt das nach einigem Stehen der stark konz. Lösung über  $H_2SO_4$  auskristallisierende Hydrochlorid durch Übergießen mit wenig konz. Kalilauge und Eintragen von festem Kali, destilliert aus dem Ölbad, versetzt das Destillat mit festem Kali und trocknet die abgeschiedene ölige Schicht zuerst über festem Ätzkali und dann über Bariumoxyd (E. FISCHER, KOCH, B. 17, 1799; vgl. E. F., K., A. 232, 222). Entwässerung von wasserhaltigem Trimethyldiamin durch Destillation über Natrium: MICHAELIS, GRÄNTZ, B. 30, 1013. LELLMANN und WÜRTNER (A. 228, 227) erhitzen 1 Mol.-Gew. Trimethylenbromid mit 20 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak im Autoklaven 10 Stdn. lang auf 100°. Trimethyldiamin entsteht neben viel  $NH_3$  beim Behandeln von 1.3-Dinitro-propan mit Natriumamalgam und Essigsäure unter Kühlung (KEFFLER, V. MEYER, B. 25, 2638). Beim Erhitzen von Trimethylen-diphthalimid (Syst. No. 3218) (erhalten aus Trimethylenbromid und Phthalimidkalium) mit rauchender Salzsäure auf 180–200° (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2670). Durch Erhitzen von Glutarsäurediazid (Bd. II, S. 635) mit Alkohol und Spaltung des gebildeten Trimethyldiurethans mit konz. Salzsäure in geschlossenem Rohr bei 100–110° (CURTIUS, CLEMM, J. pr. [2] 62, 197, 198). — Flüssig. Greift (wasserfrei) Gummi und Kork an (E. F., K., B. 17, 1800).  $Kp_{735}$ : 135–136° (E. F., K., B. 17, 1800). Bildet an feuchter Luft Nebel; gibt mit wenig Wasser unter starker Erwärmung ein öliges Gemisch (wahrscheinlich Hydratbildung); mischt sich mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (E. F., K., B. 17, 1800). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,5 \times 10^{-4}$  (BREDIG, Ph. Ch. 13, 309). Zieht unter Festwerden Kohlendioxyd aus der Luft an (E. F., K., B. 17, 1800). — Salzsaures Trimethyldiamin liefert bei der Destillation Trimethylenimin,

$CH_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$  (Syst. No. 3036) und  $\beta$ -Picolin  $\begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH} - \text{N} : \text{CH} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3052) (LADEN-

BURG, SIEBER, B. 23, 2727; vgl. STÖHR, J. pr. [2] 42, 410). Trimethyldiamin gibt mit Thionylchlorid in Äther N,N'-Dithionyl-trimethyldiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, B. 30, 1013). Verhalten gegen  $SO_2$ : Mr., Gr. Beim Erhitzen einer wäBr. Lösung des Nitrils im Paraffinbade entstehen unter Gasentwicklung Trimethylen glykol und Allylalkohol (DEM-JANOW, ZK. 25, 677; B. 27 Ref., 198). Trimethyldiamin liefert beim Erhitzen mit wäBr. Formaldehyd auf ca. 60° neben Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) sauerstoffhaltige, basische Öle von nicht ermittelter Zusammensetzung (BISCHOFF, REINFELD, B. 26, 35). Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat Äthyltrimethyldiamin (Syst. No. 3461) und N,N'-Diacetyl-trimethyldiamin (HAGA, MAJIMA, B. 36, 334). Beim Erhitzen von

Trimethylen-diamin mit Kohlensäurediäthylester auf  $180^\circ$  entsteht Trimethylenharnstoff  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH$  (Syst. No. 3557) (E. F., K., A. 222, 224).

$C_3H_{10}N_2 + 2 HCl$  (bei  $100^\circ$ ). Große Säulen. F:  $243^\circ$  (HAGA, MAJIMA, B. 36, 334). Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (E. FISCHER, KOCH, B. 17, 1801). —  $C_3H_{10}N_2 + 2 HBr$  (E. F., K.). —  $C_3H_{10}N_2 + 2 HSCN$ . Pulver. F:  $102^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bleibt bei  $120^\circ$  unverändert; spaltet sich bei  $140^\circ$  teilweise in Trimethylentharnstoff (Syst. No. 3557) und Ammoniumrhodanid (LELLMANN, WÜRTNER, A. 226, 230). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$[Ni(tn)_3]Cl_3 + PtCl_3$  ( $tn = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ) (TSCHUGAJEW, J. pr. [2] 76, 89). —  $[Ni(tn)_3]SO_4$ . Bläulichviolett. Leicht löslich (TSCH., J. pr. [2] 76, 89). —  $[Ni(tn)_3](SCN)_3$ . Lilafarbene Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (TSCH., B. 39, 3197). Elektrische Leitfähigkeit: TSCH. —  $[Pt(pn)tn]Cl_3$  ( $pn = 1$ -Propylen-diamin).  $[\alpha]_D^{25} + 23,60^\circ$  (in Wasser;  $p = 13,09$ ) (TSCH., SOKOLOV, B. 40, 3464). Elektrische Leitfähigkeit: TSCH., S. —  $[PtCl_3]tnH_2$ . Hellrote glänzende Prismen (aus Wasser) (E. FISCHER, KOCH, B. 17, 1801).

Nebenprodukt bei der Bildung von Trimethylen-diamin aus Trimethylenbromid und Ammoniak: Verbindung  $(C_3H_8ON_2)_x$ . Gelbliche oder bräunliche Nadelchen (aus Benzol). Zerfließlich. Bildet bei  $25^\circ$  ein dickes Öl. Siedet weit über  $350^\circ$ . Leicht löslich (STRACHE, B. 21, 2364).

$\alpha\gamma$ -Bis-[dimethylamino]-propan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-trimethylen-diamin  $C_7H_{18}N_2 = CH_3[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_3$ . B. Durch mehrstdg. Erhitzen von Trimethylenbromid mit alkoh. Dimethylaminlösung auf  $150^\circ$  (KNORR, ROTH, B. 39, 1428). Neben Diisopropenyl-äther (1) (Bd. I, S. 435), Dimethylamin und Dimethylallylamin beim Destillieren der Verbindung  $(CH_3)_2CIN < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N(CH_3)_2Cl$  (Syst. No. 3460) mit der doppelten Menge konz. wäßr. Kalilauge (1:1) (K., R.). — Öl.  $Kp_{755}$ :  $145-146^\circ$ . Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_7H_{18}N_2 + 2 HCl + PtCl_3$ . Säulen (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei  $246-247^\circ$ .

N.N.N'.N'.N'.N'-Hexamethyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyd, Trimethylen-bis-[trimethylammoniumhydroxyd], N.N.N'.N'.N'-Tetramethyl-trimethylen-diamin-bis-hydroxymethylat  $C_9H_{26}O_2N_2 = CH_3[CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH]_2$ . B. Das Bromid entsteht aus Trimethylenbromid und wäßr. Trimethylamin bei  $100^\circ$  (ROTH, B. 14, 1351; PARTHEIL, A. 268, 179; LUCIUS, Ar. 245, 249). — Salze.  $C_9H_{26}N_2Br_2 + H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (R.). —  $C_9H_{26}N_2Br_2 + 4 Br$ . B. Beim Versetzen einer alkoh. Lösung des Bromids mit überschüssiger alkoh. Bromlösung (P.). Zimtbraune Nadelchen. F:  $163^\circ$  (P.). —  $C_9H_{26}N_2I_2 + 4 I$ . Lichtbraunes Pulver. F:  $205^\circ$  (STRÖMÖHLM, J. pr. [2] 67, 352). —  $C_9H_{26}N_2I_2 + 8 I$ . Grüne Blättchen. F: ca.  $150^\circ$  (STR., J. pr. [2] 67, 352). —  $C_9H_{26}N_2I_2 + 16 I$ . Dunkelgrüne Masse. F: ca.  $100^\circ$  (STR., J. pr. [2] 67, 352). —  $C_9H_{26}N_2Cl_2 + 2 AuCl_3$ . Goldgelbe Nadelchen. F:  $245^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser (P.). —  $C_9H_{26}N_2Cl_2 + 2 HgCl_2$  (STR., J. pr. [2] 66, 520). —  $C_9H_{26}N_2Cl_2 + PtCl_3$ . Orangerote Blättchen. F:  $274-275^\circ$  (ZERS.) (L.). Schwer löslich in kaltem Wasser (R.).

$\alpha\gamma$ -Bis-[diäthylamino]-propan, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-trimethylen-diamin  $C_{11}H_{26}N_2 = CH_3[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_3$ . B. Beim Kochen von Trimethylenbromid und Diäthylamin in Toluol (FRÜRSCHKEIM, J. pr. [2] 68, 355). — Öl.  $Kp$ :  $205-209^\circ$ . —  $C_{11}H_{26}N_2 + 2 HCl + 2 HgCl_2$ . Prismen (aus Wasser). F:  $124-125^\circ$ .

N.N.N'.N'.N'.N'-Hexaäthyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyd, Trimethylen-bis-[triäthylammoniumhydroxyd], N.N.N'.N'.N'-Tetraäthyl-trimethylen-diamin-bis-hydroxyäthylat  $C_{15}H_{38}O_2N_2 = CH_3[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH]_2$ . B. Das Bromid entsteht beim 6-stdg. Erwärmen von Triäthylamin und Trimethylenbromid in Alkohol auf  $80-90^\circ$  (LUCIUS, Ar. 245, 253). — Salze.  $C_{15}H_{38}N_2Br_2$ . Farblose Prismen (aus absol. Alkohol). F:  $245^\circ$ . —  $C_{15}H_{38}N_2Cl_2 + PtCl_3$ . Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F:  $220^\circ$  (ZERS.). Leicht löslich in Wasser.

$\alpha\gamma$ -Bis-[acetamino]-propan, N.N'-Diacetyl-trimethylen-diamin  $C_9H_{18}O_2N_2 = CH_3[CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . B. Durch Erhitzen von Trimethylen-diamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (STRACHE, B. 21, 2365; HAGA, MAJIMA, B. 36, 337). Durch Erhitzen von salzsaurem Trimethylen-diamin mit Natriumacetat, neben Äthenyltrimethylen-diamin

(Syst. No. 3461) (HA., M.). — Prismen (aus Alkohol). F: 101° (HA., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (St.; HA., M.), schwerer in heißem Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (St.). Schwach basisch (HA., M.). — Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom entsteht Äthyltrimethyldiamin (A. W. HOFMANN, B. 21, 2336). — Oxalat  $C_2H_4O_4N_2 + C_2H_2O_4$ . Nadeln. F: 126° (HA., M.).

$\alpha,\gamma$ -Bis-[carbomethoxy-amino]-propan, N,N'-Dicarbomethoxy-trimethyldiamin, Trimethylen-diurethan  $C_5H_{10}O_4N_2 = CH_3(CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Trimethyldiamin mit 2 Mol.-Gew. Kohlensäuredimethylester (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 7, 347). — Lange Tafeln (aus Äther). F: 74–75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol.

$\alpha,\gamma$ -Bis-[carbäthoxy-amino]-propan, N,N'-Dicarbäthoxy-trimethyldiamin, Trimethylen-diurethan  $C_5H_{10}O_4N_2 = CH_3(CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Chlorameisensäureäthylester und Trimethyldiamin in Alkohol-Äther (E. FISCHER, KOCH, A. 232, 225). Aus Glutarsäurediazid (Bd. II, S. 635) beim Erwärmen mit Alkohol (CURTIUS, CLEMM, J. pr. [2] 62, 197). — Prismen (aus Äther). F: 42°; Kp<sub>25</sub>: 210° (E. F., K.); Kp: 290–300° (starke Zers.) (Cv., Cl.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (E. F., K.). — Zerfällt bei der Destillation an der Luft z. T. in Trimethylenharnstoff  $CH_2 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot NH \\ CH_2 \cdot NH \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 3557) und Kohlensäurediäthylester (E. F., K.).

$\alpha,\gamma$ -Diureido-propan, N,N'-Dicarbaminyl-trimethyldiamin, Trimethylen-diurethan  $C_5H_{10}O_4N_2 = CH_3(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus salzsaurem Trimethyldiamin und Silbercyanat (E. FISCHER, KOCH, A. 232, 226). — Nadeln. F: 182°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

$\alpha,\gamma$ -Bis-[thionylamino]-propan, N,N'-Dithionyl-trimethyldiamin  $C_5H_{10}O_2N_2S_2 = CH_3(CH_2 \cdot N : SO)_2$ . B. Beim Zusatz von in Äther gelöstem  $SOCl_2$  zu in Äther gelöstem, wasserfreiem Trimethyldiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, B. 30, 1013). — Gelbliche Flüssigkeit von stechendem und zugleich aromatischem Geruch. Kp<sub>25</sub>: 117°.

$\alpha,\gamma$ -Bis-[nitramino]-propan, N,N'-Dinitro-trimethyldiamin  $C_5H_{10}O_4N_4 = CH_3(CH_2 \cdot NH \cdot NO_2)_2$ , s. Trimethyldinitramin, Syst. No. 395.

N,N'-Dinitro-N,N'-dicarbomethoxy-trimethyldiamin, N,N'-Dinitro-trimethylen-diurethan  $C_5H_{10}O_4N_4 = CH_3(CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Behandeln von 1 Tl. Trimethylen-diurethan (s. o.) mit 5 Tln. höchst konz. Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 7, 349). — Lange Nadeln (aus Alkohol). F: 89–90°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform. — Liefert mit Ammoniak Trimethyldinitramin und Carbamidsäuremethylester.

2-Chlor-1,3-diamino-propan,  $\beta$ -Chlor- $\alpha,\gamma$ -diamino-propan,  $\beta$ -Chlor-trimethylen-diamin  $C_3H_7N_2Cl = CHCl(CH_2 \cdot NH_2)_2$ . B. Bei 4-stdg. Erhitzen von 7 g  $\beta$ -Chlor-trimethylen-diphthalimid (Syst. No. 3218) mit 70 g rauchender Salzsäure auf 180–200° (GABRIEL, MICHAELIS, B. 25, 3056). — Öl. Außerordentlich löslich in Wasser. —  $C_2H_5N_2Cl + 2 HCl$ . Glänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Schäumen bei 216°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

2-Brom-1,3-diamino-propan,  $\beta$ -Brom- $\alpha,\gamma$ -diamino-propan,  $\beta$ -Brom-trimethylen-diamin  $C_3H_7N_2Br = CHBr(CH_2 \cdot NH_2)_2$ . B. Das Hydrobromid entsteht bei 4-stdg. Erhitzen von 15 g  $\beta$ -Oxy-trimethylen-diphthalimid (Syst. No. 3218) (erhältlich aus  $\alpha$ -Dichlorhydrin und Phthalimidkalium) mit 45 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 200° bis 210° (GABRIEL, B. 23, 225). —  $C_2H_5N_2Br + 2 HBr$ . Viereckige Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zers. bei 210–215°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_2H_5N_2Br + 2 HCl + 2 AuCl_3$ . Täfelchen. —  $2 C_2H_5N_2Br + H_2Fe(CN)_4$  (bei 100°). Krystallkörner. —  $C_2H_5N_2Br + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Blättchen.

2-Nitro-1,3-bis-[dimethylamino]-propan,  $\beta$ -Nitro- $\alpha,\gamma$ -bis-[dimethylamino]-propan, N,N,N',N'-Tetramethyl- $\beta$ -nitro-trimethyldiamin  $C_7H_{17}O_2N_4 = O_2N \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . B. Bei Einw. von Nitromethan auf Dimethylaminomethylalkohol (HENRY, B. 36, 2029; DUPRE, BOCK, REID, B. 36, 2040) in Wasser (D., B., R.). — Weiße Krystalle (aus wenig Alkohol oder Petroläther). F: 56–57° (H.), 58° (D., B., R.). Nur in äther. Lösung längere Zeit unverändert haltbar; färbt sich selbst im Vakuum gelb und zerfließt bald zu einem braunen Teer (D., B., R.). —  $C_7H_{17}O_2N_4 + 2 HCl$ . Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert sauer (D., B., R.).

Natriumsalz der aci-Form  $NaC_7H_{15}O_2N_4 = NaO_2N : C[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . Krystalle (aus Alkohol-Äther). Unlöslich in Äther (D., B., R.).



4. Diamine  $C_4H_{12}N_2$ .

1. **1,2-Diamino-butan,  $\alpha,\beta$ -Diamino-butan**  $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion der grünlichblauen Flüssigkeit, die sich neben Butylennitrosit ( $C_4H_9O_2N_2$ ) (Bd. I, S. 204) bei der Einw. von nitrosen Dämpfen auf  $\alpha$ -Butylen in Äther bildet (DEMJANOW, B. 40, 246). — Hydrochlorid. Krystallisiert schwierig nach langem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloraurat. Gelbe rhomboederähnliche Krystalle (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Äther. —  $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote kugelförmige Aggregate. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

2. **1,3-Diamino-butan,  $\alpha,\gamma$ -Diamino-butan**  $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Neben Methyl-trimethylenharnstoff (Syst. No. 3557) bei der elektrolytischen Reduktion des Methyluracils  $CH_3 \cdot C:CH \cdot CO$  (Syst. No. 3558) in 50%iger Schwefelsäure  $HN \cdot CO \cdot NH$  (TAFEL, WEINSCHENK, B. 33, 3378, 3381). Durch 4-stdg. Erhitzen von Methyl-trimethylenharnstoff mit 5 Tln. konz. Salzsäure auf 200°, oder mit 40%iger Schwefelsäure auf 200–220° (T., W.). Durch Reduktion von 4-Methyl-pyrimidin  $CH_3 \cdot C:CH \cdot CH$  (Syst. No. 3469) mit Natrium und Alkohol (BYK, B. 36, 1923). — Öl.  $Kp_{760}$ : 140,5–141,5°; D: 0,86 (T., W.). Raucht an der Luft (T., W.). —  $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$ . Nadeln. F: 170–172°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (T., W.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

3. **1,4-Diamino-butan,  $\alpha,\delta$ -Diamino-butan, Tetramethylen-diamin, Putrescin**  $C_4H_{12}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Vorkommen und Bildung. Tetramethylen-diamin findet sich im Harn und in den Faeces bei Cystinurie (v. UDRÁNSZKY, BAUMANN, B. 21, 2746, 2938; H. 18, 573, 584; 15, 77; vgl. LOEWY, NEUBERG, H. 43, 343), im Stuhl bei gewissen Darmerkrankungen (Roos, H. 16, 198). Entsteht bei der Fäulnis der Leichen (von Mensch, Pferd) (BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 28, 30, 42; 3. Tl. [Berlin 1886], S. 24, 26; B. 20 Ref., 68; vgl. WILLSTÄTTER, HEUBNER, B. 40, 3874; ACKERMANN, H. 53, 545; 54, 16), auch von Fischen (Hering, Hecht, Seedorf) (BOOKLICH, B. 18, 1925; BOOKLICH in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 51, 54, 59; B. 20 Ref., 69). Beim Reifen des Kimmmentaler (WINTERSTEIN, THÖNY, H. 36, 35) und des Cheddar-Käses (VAN SLYKE, HART, C. 1903 I, 657; Am. 29, 382). Durch Einw. von Pankreas-Faßflüssigkeit auf aktives Ornithin  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  (ELLINGER, B. 31, 3183; vgl. ACKERMANN, H. 60, 498). Beim Eintragen von Natrium in eine alkoh. Lösung von Äthylendicyanid (Bd. II, S. 615) (LADENBURG, B. 19, 780; vgl. FAIRLEY, A. Sp. 3, 372; LADENBURG, B. 16, 1150; LEHMANN, WÜRTHNER, A. 228, 229). Bei der Reduktion von Succindialdehyd-dioxim mit Natrium und absol. Alkohol bei Siedehitze (CIAMICIAN, ZANETTI, B. 22, 1970) oder mit Natriumamalgam und absol. Alkohol in Gegenwart von Eisessig bei 50–60° (WILLSTÄTTER, HEUBNER, B. 40, 3871). In geringer Menge bei der Reduktion von Pyridazin (Syst. No. 3469) mit Natrium und Alkohol (MARQUIS, C. r. 138, 370). — Über Zweifel bez. der Identität von BRIEGERSchem Putrescin mit Tetramethylen-diamin s. WILLSTÄTTER, HEUBNER, B. 40, 3875; vgl. dagegen ACKERMANN, H. 53, 545.

Krystalle. Riecht stark nach Piperidin (LADENBURG, B. 19, 781). F: 23–24° (L., B. 19, 781), 27–28° (CIAMICIAN, ZANETTI, B. 22, 1970).  $Kp$ : 158–160° (L., B. 19, 781; vgl. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 101);  $Kp_{760}$ : 158° bis 159° (C., Z.). Leicht löslich in Wasser (L., B. 19, 781). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $5,1 \times 10^{-4}$  (BREDIG, Ph. Ch. 13, 309). Zieht rasch  $CO_2$  an (L., B. 19, 781). — Salzsaures Tetramethylen-diamin liefert bei der trocknen Destillation salzsaures Pyrrolidin (Syst. No. 3037) und Salmiak (L., B. 20, 442; ACKERMANN, H. 53, 545). Beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit  $AgNO_3$  (und Wasser) entstehen Butadien-(1,3), Tetramethylenoxyd (Syst. No. 2362), Allylcarbinol  $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  und die Glykole  $CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (Bd. I, S. 477–478) und  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (Bd. I, S. 478) (DEMJANOW, ZK. 24, 347; B. 25 Ref., 912). Einw. von Formaldehyd auf Tetramethylen-diamin: BISCHOFF, REINFELD, B. 36, 36). Salzsaures Tetramethylen-diamin gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat Äthyltetramethylen-diamin (Syst. No. 3461) und N,N'-Diacetyl-tetramethylen-diamin (HAGA, MAJIMA, B. 36, 338). — Tetramethylen-diamin ist in Form seiner Salze nicht giftig (BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 47; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen [Stuttgart 1906], Bd. II, S. 1115).

$C_4H_{12}N_2 + 2HCl$ . Krystalle (aus 85%igem Alkohol) (LADENBURG, B. 19, 781; vgl. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 44). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 2H_2O$  (vgl.: BRIEGER, Unter-

suchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 45; BOCKLISCH, *B.* 18, 1925). Gelbe Prismen (L.). Schmilzt unter Zers. gegen  $210^{\circ}$  (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 22, 1973). In heißem Wasser ziemlich leicht löslich (C., Z.). —  $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe rhombische (NEGRI, *Z. Kr.* 20, 108; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 237) Krystalle (L.; C., Z.; vgl.: BRIEGEB, BOCKLISCH).

$\alpha,\delta$ -Bis-[dimethylamino]-butan,  $N,N,N',N'$ -Tetramethyl-tetramethylen-diamin- $C_8H_{20}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . V. In Hyoscyamus muticus (WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* 40, 3869). — Farblose Flüssigkeit von basischem und stechendem Geruch und scharfem kratzendem Geschmack. Kp:  $169^{\circ}$  (korr.).  $D^{20}_4$ : 0,7941. Miscbar mit Wasser unter Erwärmung; löslich in Alkohol und Äther. Mit Wasserdampf flüchtig. —  $C_8H_{20}N_2 + 2HCl$ . Dreiseitige Prismen (aus Alkohol). F:  $273^{\circ}$  (Aufschäumen). Zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. In beträchtlichen Dosen ungiftig. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_8H_{20}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$ . Goldgelbe Prismen (aus heißem Wasser). Sintert gegen  $200^{\circ}$ , zersetzt sich bei  $206^{\circ}$ – $207^{\circ}$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher in der Wärme, sehr leicht löslich in Aceton. —  $C_8H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Luftbeständige Prismen. F:  $234^{\circ}$  (Zers.). Verliert im Vakuum über  $H_2SO_4$  das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

$N,N,N,N',N',N'$ -Hexamethyl-tetramethylen-bis-ammoniumhydroxyd, Tetramethylen-bis-[trimethylammoniumhydroxyd],  $N,N,N',N',N',N'$ -Tetramethyl-tetramethylen-diamin-bis-hydroxymethylat  $C_{12}H_{30}O_2N_6 = HO \cdot (CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Tetramethylen-diamin durch abwechselnde Behandlung mit methylalkoh. Kalilauge und mit Methyljodid (WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* 40, 3872). Das Jodid entsteht aus  $N,N,N',N'$ -Tetramethyl-tetramethylen-diamin und Methyljodid (W., H.). — Die aus dem Jodid mittels  $Ag_2O$  gewonnene Ammoniumbase gibt bei der Destillation Butadien-(1,3) und Trimethylamin. Das Chlorid liefert beim Erhitzen N-Methyl-pyrrolidin (Syst. No. 3037). — Salze.  $C_{12}H_{30}N_6Cl_2 + 2H_2O$ . Luftbeständige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes:  $116$ – $117^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in siedendem Alkohol. Zeigt Curarin-Wirkung. —  $C_{12}H_{30}N_6I_2$ . Hygroscopische Blättchen und Nadelchen. F:  $305$ – $308^{\circ}$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 60 Tln. heißem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Methylalkohol, unlöslich in Chloroform. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_{12}H_{30}N_6Cl_2 + 2AuCl_3$ . Gelbe Prismen (aus heißem salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich zwischen  $304^{\circ}$  und  $309^{\circ}$ . Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich schwer in siedendem Wasser, leicht in Aceton. —  $C_{12}H_{30}N_6Cl_2 + PtCl_4$ . Orangefarbene vierseitige Säulchen. F:  $279^{\circ}$  (Zers.). Löslich in 7 Tln. siedendem Wasser, in 60 Tln. Wasser von  $20^{\circ}$ ; unlöslich in Alkohol.

$\alpha,\delta$ -Bis-[acetamino]-butan,  $N,N'$ -Diacetyl-tetramethylen-diamin  $C_8H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von salzsäurem Tetramethylen-diamin mit Natriumacetat, neben Äthenyltetramethylen-diamin (Syst. No. 3461) (HAGA, MAJIMA, *B.* 26, 338). — Prismen (aus Wasser). F:  $137^{\circ}$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

$\alpha,\delta$ -Bis-[carbomethoxy-amino]-butan,  $N,N'$ -Dicarbomethoxy-tetramethylen-diamin, Tetramethylen-diurethylan  $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von Dimethylcarbonat mit Tetramethylen-diamin (DEKKERS, *R.* 9, 95). — Flache Nadeln. F:  $128^{\circ}$ . Ziemlich löslich in heißem Wasser.

$\alpha,\delta$ -Bis-[nitramino]-butan,  $N,N'$ -Dinitro-tetramethylen-diamin  $C_8H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ , s. Tetramethylen-dinitramin, Syst. No. 395.

$N,N'$ -Dinitro- $N,N'$ -dicarbomethoxy-tetramethylen-diamin,  $N,N'$ -Dinitro-tetramethylen-diurethylan  $C_8H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Nitrieren von Tetramethylen-diurethylan (DEKKERS, *R.* 9, 95). — Glänzende Kryställchen (aus Äther). F:  $61$ – $62^{\circ}$ . Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

4. 2,3-Diamino-butan,  $\beta,\gamma$ -Diamino-butan, Pseudobutylendiamin,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-dihylen-diamin  $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Man sättigt eine Lösung von 1 g Diacetyl-dioxim in 70 ccm absol. Alkohol in der Wärme mit Natrium (ANGELI, *G.* 20, 558; *B.* 23, 1358). — Oxalat  $C_4H_{12}N_2 + C_2H_2O_4$  (bei  $100^{\circ}$ ). Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zers. bei  $237,5$ – $238^{\circ}$  (A.). —  $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$ . Orangefarbene Krystalle. Triklin pinakoidal (NEGRI, *Z. Kr.* 20, 630; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 243). F:  $238^{\circ}$ ; schwer löslich in Wasser (A.).

$N,N,N,N',N',N'$ -Hexamethyl-pseudobutyl-bis-ammoniumhydroxyd, Pseudobutyl-bis-[trimethylammoniumhydroxyd],  $N,N,N',N',N',N'$ -Tetramethyl-pseudobutylendiamin-bis-hydroxymethylat  $C_{12}H_{30}O_2N_6 = HO \cdot (CH_3)_3N \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht in geringer Menge aus Pseudobutylendibromid  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  und Trimethylamin in Alkohol bei  $100^{\circ}$  (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* 337, 96). —

$C_4H_9N_2Cl_2 + PtCl_4$ . B. Entsteht aus der Lösung des (nicht isolierten) Bromids durch Behandeln mit AgCl und Versetzen mit  $PtCl_4$  (E. SCH., K.). Krystalldrusen. F: 221–222°.

5. **1,2-Diamino-2-methyl-propan,  $\alpha,\beta$ -Diamino- $\beta$ -methyl-propan, Isobutylendiamin**  $C_4H_{11}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion des aus Isobutylen und nitrosen Gasen in Äther entstehenden Isobutylennitrosits mit Zinn und Salzsäure (SEIDORENKO, *Ж.* 88, 957; *C.* 1907 I, 399). —  $C_4H_{11}N_2 + 2HCl$ . —  $C_4H_{11}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ .

## 5. Diamine $C_5H_{14}N_2$ .

1. **1,5-Diamino-pentan,  $\alpha,\epsilon$ -Diamino-pentan, Pentamethylendiamin, Cadaverin**  $C_5H_{14}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *Vorkommen und Bildung.* Findet sich im Harn und in den Faeces bei Cystinurie (v. UDRÁNSKY, BAUMANN, *B.* 21, 2746; *H.* 18, 567; 15, 77; vgl. LOEWY, NEUBERG, *H.* 43, 343). DOMBROWSKI (*C. r.* 135, 184, 245) fand auch im normalen Harn Cadaverin. Im Stuhl bei gewissen Darmerkrankungen (Roos, *H.* 16, 196). Bei der Fäulnis der Leichen (von Mensch, Pferd) (BRINGEB, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 23, 36–41, 56; 3. Tl. [Berlin 1886], S. 24, 26; *B.* 20 Ref., 68; vgl. LADENBURG, *B.* 19, 2585; ACKERMANN, *H.* 54, 16); auch von Fischen (Hering, Hecht, Barsch, Seedorsch) (BOCKLISCH, *B.* 18, 1924; BOCKL. bei BRINGEB, Unters. über Ptomaine, 3. Tl., S. 44, 54, 57, 62; *B.* 20 Ref., 69). Zur Frage des Vorkommens von Pentamethylendiamin in Pankreas-Infusen vgl. WERIGO, *C.* 1892 I, 487. Pentamethylendiamin bildet sich beim Reifen des Emmentaler Käses (WINTERSTEIN, THÖNY, *H.* 36, 35). Durch Hydrolyse des Kalbsemuskelfleisches (ÉTARD, VILA, *C. r.* 135, 698; 136, 1285; vgl. POSTERNAK, *C. r.* 135, 865). Durch Einw. von faulendem Pankreas auf aktives Lysin  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  (ELLINGER, *B.* 32, 3543; vgl. ACKERMANN, *H.* 60, 498). Durch trockne Destillation von aktivem Lysin (NEUBERG, NEIMANN, *H.* 45, 118). Durch Reduktion von Trimethyldicyanid mit Zink und Salzsäure in Äther (LADENBURG, *B.* 16, 1151) oder besser mit Natrium und siedendem Alkohol (LA., *B.* 18, 2957; vgl. auch LA., *B.* 19, 2585; 20, 2216). Über Synthese aus Pentamethyldichlorid s. u. bei Darst. des Pentamethylendiamins aus N-Benzoyl-piperidin. — *Darst.* Man trägt möglichst rasch Natrium in eine siedende Lösung von Trimethyldicyanid in absol. Alkohol ein, versetzt mit Wasser, destilliert den Alkohol ab und leitet in den Rückstand überhitzten Wasserdampf; das Destillat wird mit verd. Salzsäure neutralisiert, verdampft, der Rückstand mit kaltem absol. Alkohol gewaschen und das so gereinigte salzsaure Salz mit festem Kali und wenig Wasser zerlegt (LADENBURG, *B.* 18, 2957; 19, 780). Man destilliert N-Benzoyl-piperidin mit der äquimolekularen Menge  $PCl_5$  entfernt aus dem Destillat  $POCl_3$  durch Schütteln mit Eiswasser, erhitzt das übrigbleibende, durch  $CaCl_2$  getrocknete Öl (ein Gemisch von Pentamethyldichlorid und Benzotrinitril) 1–2 Stdn. mit Phthalimidkalium auf 200°, reinigt das gebildete Pentamethylendiphtalimid durch nacheinander folgendes Auskochen mit heißem Wasser und heißem Alkohol, Lösen in heißem Chloroform und Fällen mit Alkohol, erhitzt es dann 2 Stdn. lang mit der dreifachen Menge konz. Salzsäure (D: 1,19) unter Druck auf 200°, filtriert nach dem Erkalten von der Phthalsäure ab, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser auf, filtriert und verdampft zur Trockne; es hinterbleibt reines salzsaures Pentamethylendiamin (v. BRAUN, *B.* 37, 3587). Man trägt zerhacktes gekochtes Kalbsemuskelfleisch, das so lange an der Luft gehangen hat, bis es einen Wildbretgeruch angenommen hat, in 15%ige Schwefelsäure ein, erhitzt die Masse auf 100°, bis Lösung erfolgt ist, neutralisiert diese mit  $NH_3$ , macht sie durch Eintragen von krystallinischem  $Ba(OH)_2$  alkal., wodurch anorganische und organische Salze gefällt, die Aminosäuren und Diamine aber in Lösung gehalten werden, und schüttelt die abgeessene, klare Flüssigkeit mit Benzoylchlorid, solange ein Niederschlag entsteht; das erhaltene N,N'-Dibenzoyl-pentamethylendiamin (Syst. No. 923) wird aus 2%iger siedender Kalilauge umkrystallisiert (ÉTARD, VILA, *C. r.* 136, 1285). *Sirup.* Riecht nach Piperidin und Sperma; raucht an der Luft (LADENBURG, *B.* 18, 2957). Bildet ein öliges Hydrat  $C_5H_{14}N_2 + 2H_2O$  (HENRY, *B.* 27 Ref., 580). Pentamethylendiamin erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmelzen (LA., *B.* 19, 780). Kp: 176–180,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 55, 698). D<sub>4</sub>: 0,9174 (LA., *B.* 18, 2957); D<sub>1</sub>: 0,8930; D<sub>20</sub>: 0,8846; D<sub>25</sub>: 0,8784 (PWA.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (LA., *B.* 18, 2957).  $n_D^{25}$ : 1,45889;  $n_D^{20}$ : 1,46776 (ELJEMAN, *R.* 12, 274). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 55, 698, 749. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $7,3 \times 10^{-4}$  (BREIDIG, *Ph. Ch.* 13, 309). Über Salzbildung von Pentamethylendiamin mit Schwefelwasserstoff und mit Cyanwasserstoff in Äther bei tiefer Temp. vgl. PETERS, *B.* 39, 2782; 40, 1478. Salzsaures Pentamethylendiamin zerfällt bei der trocknen Destillation in  $NH_3$  und Piperidin (LADENBURG, *B.* 18, 3100; 19, 2586). Beim Erhitzen

des salzsauren Salzes mit  $\text{AgNO}_3$  und Wasser entstehen Divinylmethan  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\text{:CH}$ :  $\text{CH}_2$ ,  $\beta$ -Allyl-äthylalkohol  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\text{:CH}_2\text{:CH}_2\text{:OH}$ , Pentamethylenglykol  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\text{:CH}_2\text{:CH}_2\text{:CH}_2\text{:OH}$  und in geringerer Menge auch Piperylen  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ , ein Alkohol  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{:CH}_2\text{:OH}$  (?) und  $\alpha,\delta$ -Dioxy-pentan  $\text{CH}_2\text{:CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{:CH}_2\text{:CH}_2\text{:OH}$  (DEMJEANOW, DOJARENKO, B. 40, 2590; vgl.: GUSTAVSON, DEMJ., J. pr. [2] 39, 542; DEMJ., ZE. 25, 667; B. 27 Ref., 197). Pentamethylendiamin liefert beim Behandeln mit wäßr. Formaldehydlösung eine Verbindung  $[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2]_x$  (s. u.) (BISCHOFF, REINFELD, B. 36, 38). — Pentamethylendiamin ist in Form seiner Salze nicht giftig (BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 47; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen [Stuttgart 1906], Bd. II, S. 1115). — Mikrochemische Reaktionen des Pentamethylendiamins: BOLLAND, M. 29, 978.

Salze:  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{HCl}$ . Prismen. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol (LADENBURG, B. 16, 1151; 18, 2957, 3100; BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 40; 3. Tl. [Berlin 1886], S. 58). — Pentamethylendiammoniumsulfid. B. Aus Pentamethylendiamin und Schwefelwasserstoff in Äther bei  $-70^\circ$  (PETERS, B. 40, 1479). Gelblich. Sehr zersetzlich. — Pentamethylendiammoniumcyanid. B. Aus Pentamethylendiamin und Blausäure in Äther bei  $-70^\circ$  (PETERS, B. 39, 2782). Wird bald klebrig. Zersetzt sich zwischen  $-40^\circ$  und  $-50^\circ$ . — Oxalat  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei ca.  $160^\circ$  (BOCKLISCH, B. 20, 1445). — Saures Oxalat.  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Viereckige Blättchen oder glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei  $143^\circ$  (Bo.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{AuCl}_3$ . Hellgelbe Krystalle (LADENBURG, B. 16, 1151; 19, 780; BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 37, 38). F:  $186-188^\circ$  (BOCKLISCH in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 58; GULEWITSCH, H. 20, 295). Leicht löslich in Wasser (LA.; BR.). —  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{HCl} + 3\text{HgCl}_2$ . Krystallinischer Niederschlag (LA., B. 19, 2585; 20, 2217). —  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{HCl} + 4\text{HgCl}_2$ . Nadeln oder Blättchen (BOCKLISCH in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 50; B. 18, 1925; 20, 1445). F:  $214^\circ$  (Bo. in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine),  $216^\circ$  (LA., B. 20, 2217). 1 Tl. löst sich bei  $21^\circ$  in 32,5 Tln. Wasser (GUL., H. 20, 292); leicht löslich in heißem Wasser (Bo.). —  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{HSCN} + 2\text{Cr}(\text{SCN})_3 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rote Lamellen (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 45, 369). —  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefelbe Prismen (aus heißem Wasser) (LA., B. 16, 1151; 18, 2958). Rhombisch (HIRSCHWALD in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 37, 54; FEUER, H. 17, 551). F: ca.  $215^\circ$  (Zers.) (GUL., H. 20, 295). 1 Tl. löst sich bei  $21^\circ$  in 70,8 Tln. Wasser (GUL.). —  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{HSCN} + \text{Pt}(\text{SCN})_3$ . Gelbe Prismen. Zersetzt sich oberhalb  $160^\circ$  ohne zu schmelzen (GUARESCHI, C. 1891 II, 621).

Verbindung  $[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2]_x$ . B. Beim Behandeln von Pentamethylendiamin mit Formaldehydlösung (BISCHOFF, REINFELD, B. 36, 37). — Farblose und amorphe Masse, die beim Ubergießen mit manchen Lösungsmitteln, z. B. Benzylalkohol, durchsichtig wird. Riecht nach Mohn. Färbt sich bei  $200^\circ$  gelb, sintert bei  $235^\circ$  und schmilzt bei  $251^\circ$ . Unlöslich in gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in Mineralsäuren und Essigsäure. — Gegen verd. Natronlauge in der Kochhitze beständig, durch verd. Salzsäure scheint Entpolymerisierung einzutreten. — Äußerst giftig; wirkt lähmend auf Herz und Zentralnervensystem.

$\alpha,\epsilon$ -Bis-[acetamino]-pentan, N,N'-Diacetyl-pentamethylendiamin  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{:CH}_2\text{:NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Pentamethylendiamin und Essigsäureanhydrid (LADENBURG, B. 18, 2958). — Kleine Nadeln (aus Alkohol).

$\alpha,\epsilon$ -Bis-[cyanacetyl-amino]-pentan, N,N'-Bis-[cyanacetyl]-pentamethylendiamin  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{:CH}_2\text{:NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN})_2$ . B. Aus Pentamethylendiamin und Cyanessigester (GUARESCHI, B. 25 Ref., 326; J. 1892, 1689; C. 1892 I, 382). — Nadeln. F:  $135-136^\circ$ . Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Äther.

N-Carboxy-pentamethylendiamin, N-[ $\epsilon$ -Amino-n-amy]-carbamidsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Pentamethylendiamin im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch (PETERS, B. 40, 1478, 1482). — Flocken. Zersetzt sich bei ca.  $10^\circ$ .

$\alpha,\epsilon$ -Bis-[carbomethoxy-amino]-pentan, N,N'-Dicarbomethoxy-pentamethylendiamin, Pentamethylen-diurethylan  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{:CH}_2\text{:NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$ . B. Bei 2-tägigem Stehen von 2 Mol.-Gew. Dimethylcarbonat mit 1 Mol.-Gew. Pentamethylendiamin (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 7/350). — Feine glänzende Nadeln (aus Wasser). F:  $114^\circ$ . Sehr leicht löslich in heißem absol. Alkohol und in Chloroform.

$\alpha,\epsilon$ -Bis-[nitramino]-pentan, N,N'-Dinitro-pentamethylendiamin  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{:CH}_2\text{:NH}\cdot\text{NO}_2)_2$ , s. Pentamethylendinitramin, Syst. No. 395.

**N,N'-Dinitro-N,N'-dicarbomethoxy-pentamethylendiamin, N,N'-Dinitro-pentamethylen-diurethylan**  $C_5H_{14}O_2N_4 = CH_2[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2]_2$ . B. Aus Pentamethylendiurethylan und 5 Tln. höchst konz. Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBER, R. 7, 351). — Kleine glänzende Prismen (aus Alkohol). F: 37°. Sehr leicht löslich in Chloroform.

2. **2,4-Diamino-pentane,  $\beta,\delta$ -Diamino-pentane**  $C_5H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ .

a) **Labile Form,  $\alpha$ -Form**  $C_5H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des Acetylaceton-dioxims mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze (HARRIES, HAGA, B. 31, 550; 32, 1193). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 46–47°;  $Kp_{760}$ : 120–140° (geringe Zers.). Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. — Erstarrt an der Luft zu einem kristallinen Carbat. Lagert sich bei 20-stdg. Kochen mit Natriumalkoholat in die stabile Modifikation um. —  $C_5H_{14}N_2 + 2 HCl$  (bei 100°). Prismen (aus Alkohol + Äther). 1 g löst sich in 18,3 ccm siedendem 35%igem Alkohol. — Nitrat. Prismen. F: 165°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Goldgelbe Säulen. Leicht löslich in Wasser.

**N,N'-Diacetylderivat**  $C_7H_{16}O_2N_2 = CH_3[CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . Prismen mit  $1H_2O$  (aus Wasser). Die wasserhaltige Verbindung sintert bei 115°, schmilzt bei 163°; die wasserfreie schmilzt bei 168°. Löslich in 0,4 Tln. siedendem Wasser (HAR., HAG., B. 32, 1194).

b) **Stabile Form,  $\beta$ -Form**  $C_5H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Durch 20-stdg. Kochen der labilen Modifikation mit Natriumalkoholat-Lösung (HAR., HAG., B. 32, 1195). Durch Reduktion von Acetylaceton-dioxim mit Natriumamalgam und Essigsäure (HAR., HAG., B. 31, 550; 32, 1196). Neben viel Dimethylpyrazolidin  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$

$NH \text{---} NH$   
(Syst. No. 3460), durch elektrolytische Reduktion von Acetylaceton-dioxim (TAFEL, PFEFFERMANN, B. 36, 224). — Flüssig.  $Kp_{11-13}$ : 43–44° (HAR., HAG.). Zieht begierig  $CO_2$  an (HAR., HAG.). — Hydrochlorid. Dicke prismatische Krystalle. Zerfließlich. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (HAR., HAG.). —  $C_5H_{14}N_2 + 2 HBr$ . Prismen (aus Alkohol-Äther). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (HAR., HAG.). —  $C_5H_{14}N_2 + 2 HNO_3$ . Prismen (aus verd. Alkohol). F: 196° (HAR., HAG.). — Chloroplatinat. Gelbe Würfel. Schwer löslich in Wasser (HAR., HAG.).

3. **1,4-Diamino-2-methyl-butane,  $\alpha,\delta$ -Diamino- $\beta$ -methyl-butane,  $\beta$ -Methyl-tetramethylendiamine**  $C_6H_{16}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

a) **Rechtsdrehende Form**  $C_6H_{16}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. d- $\beta$ -Methyl-adipinsäure-diazid (Bd. II, S. 675, Z. 5 v. o.) wird mit Alkohol gekocht und das dadurch erhaltene Gemenge eines Urethans und einer Carbamidsäure im geschlossenen Rohr mit konz. Salzsäure auf 130–150° erhitzt (ETAIX, FREUNDLER, Bl. [3] 17, 807). — Bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit.  $Kp$ : 170°. In alkoholischer Lösung rechtsdrehend. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 200°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b) **Inaktive Form**  $C_6H_{16}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Beim raschen Eintragen von 30 g Natrium in eine warme Lösung von 6 g Brenzweinsäuredinitril (Bd. II, S. 640) in absol. Alkohol (OLDACH, B. 20, 1654; EULER, B. 28, 2954). — Flüssig.  $Kp$ : 172–173°;  $D_4^{20}$ : 0,8836 (O.). Raucht stark an der Luft; zieht begierig Wasser und  $CO_2$  an (O.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $5,4 \times 10^{-4}$  (BRÄDIG, Ph. Ch. 18, 309). — Das trockne Hydrochlorid zerfällt bei der Destillation in  $NH_4Cl$  und salzsaures  $\beta$ -Methyl-pyrrolidin (Syst. No. 3039) (O.). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit  $AgNO_3$  und Wasser entstehen  $\beta$ -Methyl-tetramethylenglykol, ein Gemisch isomerer Alkohole  $C_6H_{14}O$  und ein Kohlenwasserstoff  $C_6H_{14}$  (?) (E.). —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl$ . Sehr zerfließliche Nadeln (aus heißem, absol. Alkohol). F: 144–145° (E.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3 + 2 H_2O$ . Flache Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 191° (O.). —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl + 5 HgCl_2$ . Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (O.). —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (O.).

4. **2,3-Diamino-2-methyl-butan,  $\beta,\gamma$ -Diamino- $\beta$ -methyl-butan, Trimethyläthylen-diamin**  $C_7H_{18}N_2 = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ .

**N,N,N',N',N',N'-Hexamethyl-trimethyläthylen-bis-ammoniumhydroxyd, Trimethyläthylen-bis-(trimethylammoniumhydroxyd)**  $C_{12}H_{30}O_2N_6 = HO \cdot (CH_3)_3N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht neben  $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$  aus Trimethyläthylenbromid und Trimethylamin in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, KLEINE, A. 837, 98, 100). —  $C_{12}H_{30}N_6Cl_2 + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln. F: 203°.

6. Diamine  $C_6H_{16}N_2$ .

1. *1,6-Diamino-hexan*,  $\alpha,\zeta$ -*Diamino-hexan*, *Hexamethylen-diamin*  $C_6H_{16}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Zur Frage des Vorkommens in faulendem Pferdefleisch vgl.: GARCIA, *H.* 17, 543; GULEWITSCH, *H.* 20, 287; CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] 62, 194. — B. Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. gepulvertem Korksäurediamid in die wäsr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom und 8 Mol.-Gew. NaOH (1 Tl. NaOH in 10–12 Tln. Wasser) bei 30° (SSOLONINA, *JK.* 28, 558; *Bl.* [3] 16, 1878). Bei mehrstündigem Erhitzen von Hexamethylen-diurethan (gewonnen durch Erwärmen von Korksäurediazid mit Alkohol), mit konzentrierter Salzsäure auf 100° (CURTIUS, CLEMM, *B.* 29, 1167; *J. pr.* [2] 62, 205). Bei der trocknen Destillation von  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-korksäure (NEUBERG, NEIMANN, *H.* 45, 114). Man reduziert  $\alpha$ -Benzoylamino-capronsäure-nitril  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot CN$  (Syst. No. 920) mit Natrium in Alkohol, führt das (nicht rein isolierte) N-Benzoyl-hexamethylen-diamin mittels Benzoylchlorids in N,N'-Dibenzoyl-hexamethylen-diamin über und verseift dieses durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170–180° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* 38, 177; v. BR., MÜLLER, *B.* 38, 2204; MERCK, D. R. P. 164 365; C. 1905 II, 1563). — Seidenglanzende Krystallblätter (Cu., Cl.). Sublimiert in langen Nadeln (Ss.). Riecht piperidinartig (Ss.). F: 39–40° (Ss.), 42° (Cu., Cl.). Kp: 204–205° (Ss.); Kp: 196°; Kp<sub>20</sub>: 100° (Cu., Cl.). In Wasser leicht löslich, in Alkohol und Benzol etwas löslich (Cu., Cl.). Zieht begierig Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft an (Ss.; Cu., Cl.). — Durch Einw. von Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung entstehen 1,6-Dichlor-hexan, 1,5-Dichlor-hexan und ungesättigte Chlorverbindung  $C_6H_{11}Cl$  (SSOLONINA, *JK.* 30, 607; C. 1899 I, 26). — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *J. pr.* [2] 62, 207.

Salze.  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl$ . Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 248° (Cu., Cl., *J. pr.* [2] 62, 205; v. BR., M., *B.* 38, 2205). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (Ss., *JK.* 28, 560; *Bl.* [3] 16, 1879). — Oxalat  $C_6H_{16}N_2 + 2 C_2H_2O_4 + H_2O$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168° (Zers.) (Cu., Cl.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3$ . Gelbe wasserhaltige (Cu., Cl.) Prismen (Ss.; Cu., Cl.; NEU., NIEL., *H.* 45, 115). Wird beim Liegen an der Luft matt, im Exsiccator wasserfrei (Cu., Cl.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Ss.). —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl + 2 HgCl_2$ . Mikrokristallinischer Niederschlag (NEU., NIEL.). —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl + 4 HgCl_2$ . Blättchen. F: 228–230° (Cu., Cl.). Schwer löslich in Wasser (Ss.; Cu., Cl.). —  $3 C_6H_{16}N_2 + 6 HI + 4 BiI_3$  (über Schwefelsäure). Himbeerroter kristallinischer Niederschlag. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt (Ss.). —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$  (Ss.; Cu., Cl.; NEU., NIEL.). Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 222–224° (Cu., Cl.).

$\alpha,\zeta$ -Bis-[acetamino]-hexan, N,N'-Diacetyl-hexamethylen-diamin  $C_{12}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch 1-stdg. Kochen von Hexamethylen-diamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] 62, 210). — Nadelchen (aus Benzol). F: 125–126°. In Wasser und organischen Mitteln außer Ligroin und Benzol leicht löslich.

$\alpha,\zeta$ -Bis-[carbäthoxy-amino]-hexan, N,N'-Dicarbäthoxy-hexamethylen-diamin, Hexamethylen-diurethan  $C_{12}H_{24}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von Korksäurediazid mit absol. Alkohol (CURTIUS, CLEMM, *B.* 29, 1167; *J. pr.* [2] 62, 202). — Nadeln (aus Alkohol, Ligroin oder Benzol-Ligroin). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, löslich in Alkohol, Ligroin, unlöslich in Wasser. Löst sich in Eisessig und Salzsäure unverändert.

N,N'-Bis-[ $\zeta$ -carbäthoxyamino-hexyl]-harnstoff  $C_{18}H_{32}O_6N_4 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{13})_2$ . B. Beim Kochen von feuchtem Korksäurediazid mit absol. Alkohol, neben Hexamethylen-diurethan, das durch Ligroin entfernt wird (Cu., Cl., *J. pr.* [2] 62, 203). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132°. In heißem Wasser etwas löslich, in heißem Alkohol sehr leicht löslich.

$\alpha,\zeta$ -Diureido-hexan, N,N'-Dicarbaminyl-hexamethylen-diamin, Hexamethylen-diharnstoff  $C_6H_{16}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erwärmen von salzsaurem Hexamethylen-diamin mit KONO auf dem Wasserbade (SSOLONINA, *JK.* 29, 414; C. 1897 II, 849). — Nadeln. F: 196°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

2. *2,5-Diamino-hexane*,  $\beta,\epsilon$ -*Diamino-hexane*,  $\alpha,\alpha'$ -*Dimethyl-tetramethylen-diamine*  $C_6H_{16}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ .

a) Gemisch der beiden diastereoisomeren Formen, der  $\varphi$ -Form und  $\chi$ -Form (s. S. 270). B. Entsteht neben 2,5-Dimethyl-pyrrolidin (Syst. No. 3040) bei der Reduktion einer alkoh. Lösung von Acetonylacetone-bis-phenylhydrazon (Syst. No. 1966) mit Natrium-amalgam und Eisessig bei 30–32°; man neutralisiert die heiße, schwach verd., alkoh. Lösung

der Basen genau mit alkoh. Oxalsäure, wonach beim Erkalten nur das Oxalat des Diamino-hexans ausfällt, während das Salz des Dimethylpyrrolidins in Lösung bleibt (TAFEL, B. 22, 1858; T., NEUGEBAUER, B. 23, 1545). Durch Reduktion des Acetonylacetondioxims (Bd. I, S. 789–790) in alkoh. Lösung mit Natrium (CIAMICIAN, ZANETTI, B. 23, 3178). — Öl. Kp: 175°; raucht an der Luft; mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (T.). — Bei der Destillation des Hydrochlorids entstehen  $NH_4Cl$  und salzsaures 2,5-Dimethyl-pyrrolidin (T., N.).

Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation des Dibenzoylderivates in die beiden diastereoisomeren Formen ( $\varphi$ -Form und  $\chi$ -Form, s. unter b und c) spalten (GÜNTHER, TAFEL, B. 28, 380).

Salze, aus dem Gemisch beider diastereoisomeren Formen hergestellt.  $C_6H_{16}N_4 + 2HCl$ . Körner (C., Z.). Nadeln, ziemlich schwer löslich in Alkohol (T., N.). — Oxalat  $C_6H_{16}N_4 + C_2H_2O_4$ . Feine Nadelchen (aus verd. Alkohol). Unlöslich in absol. Alkohol, leicht löslich in Wasser (T.). —  $C_6H_{16}N_4 + 2HCl + 2AuCl_3$ . Goldgelbe Prismen. Leicht löslich in Alkohol (T., N.).

b)  $\varphi$ -Form des 2,5-Diamino-hexans  $C_6H_{16}N_4 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Man benzoyliert das Gemisch der beiden 2,5-Diamino-hexane und unterwirft das Benzoylierungsprodukt der fraktionierten Krystallisation aus wenig siedendem absol. Alkohol, wobei sich beim Erkalten das Dibenzoylderivat der  $\varphi$ -Form abscheidet, während das Dibenzoylderivat der  $\chi$ -Form durch Eindampfen der alkoh. Mutterlauge gewonnen werden kann; man verseift die reinen Dibenzoylderivate durch 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 145° (GÜNTHER, TAFEL, B. 28, 382). — Flüssig. Kp<sub>755</sub>: 175,5° (korr.). — Das Hydrochlorid zerfällt bei der Destillation in  $NH_4Cl$  und salzsaures 2,5-Dimethyl-pyrrolidin. —  $C_6H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Kryställchen. Zersetzt sich gegen 230°, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 147 Thn. siedendem Wasser.

c)  $\chi$ -Form des 2,5-Diamino-hexans  $C_6H_{16}N_4 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Siehe die  $\varphi$ -Form. — Kp<sub>755</sub>: 174,5–175,5° (korr.) (G., T.). —  $C_6H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Niederschlag. F: 211° (Zers.). Löslich in ca. 33 Thn. siedenden Wassers.

d) Derivat eines 2,5-Diamino-hexans, dessen sterische Zugehörigkeit und Einheitlichkeit ungewiß ist.

N-Carboxy-2,5-diamino-hexan  $C_6H_{16}O_2N_4 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2H) \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von  $CO_2$  in eine äther. Lösung des Gemisches der beiden diastereoisomeren 2,5-Diamino-hexane (TAFEL, NEUGEBAUER, B. 23, 1546). — Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich gegen 100°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

3. 1,4-Diamino-2-methyl-pentan,  $\alpha,\delta$ -Diamino- $\beta$ -methyl-pentan,  $\alpha,\beta'$ -Dimethyl-tetramethylen-diamin  $C_6H_{16}N_4 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von Methylävalinaldehyd-dioxim (Bd. I, S. 790) mit Natrium und Alkohol (CIAMICIAN, ZANETTI, B. 23, 1790). — Flüssig. Kp: 175° — Oxalat  $C_6H_{16}N_4 + C_2H_2O_4$ . Feine Nadeln. F: 244°. Schwer löslich in absol. Alkohol. —  $C_6H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Krystalle. Ziemlich löslich in heißem Wasser.

4. 1,5-Diamino-2-methyl-pentan,  $\alpha,\epsilon$ -Diamino- $\beta$ -methyl-pentan,  $\beta$ -Methyl-pentamethylen-diamin  $C_6H_{16}N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha$ -Methyl-trimethylen-dicyanid  $NC \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  mit Natrium in siedendem Alkohol (FRANK, KOHN, M. 23, 878). — Wasserhelle Flüssigkeit von ekel-erregendem Geruch. Kp<sub>13</sub>: 78–80°; Kp: 186–188° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Bei der trocknen Destillation des Hydrochlorids wird 3-Methyl-piperidin gebildet. —  $C_6H_{16}N_4 + 2HCl$ . Weiße wachsähnliche Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_6H_{16}N_4 + 2HCl + 2AuCl_3$ . Braungelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_6H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

5. 2,4-Diamino-2-methyl-pentan,  $\beta,\beta$ -Diamino- $\beta$ -methyl-pentan,  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl-trimethylen-diamin  $C_6H_{16}N_4 = (CH_3)_3C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von Diacetamin-oxim  $(CH_3)_3C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  mit Natrium und Alkohol (HARRIES, ADAMIANTE, B. 34, 301), oder mit Natriumamalgam in verd. essigsaurer Lösung (KOHN, M. 23, 14). — Wasserhelle, fischartig riechende, ziemlich bewegliche, etwas rauchende Flüssigkeit (K.). Kp<sub>13</sub>: 36–41° (H., A.); Kp: 147–155° (K.). Erstarrt an der Luft zu einem Carbamat (K.). Stark basisch (H., A.). Gibt mit Kupfersulfat einen grünen,

mit Silbernitrat einen braunen Niederschlag, beide im Überschuß des Fällungsmittels löslich (K.). — Phosphat. Blätter. F: 187–188°. Zerfällt beim Destillieren in 2-Methylpentadien-(1,3) (?) (Bd. I, S. 255),  $NH_3$  und Ammoniumpyrophosphat (H., A.). —  $C_7H_{16}N_2 + 2 HCl + 3 HgCl_2$ . Nadeln. F: 181–183°. In siedendem Wasser ziemlich löslich (K.).

**$\delta$ -Amino- $\beta$ -methylamino- $\beta$ -methyl-pentan**  $C_7H_{16}N_2 = (CH_3)_2C(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Aus dem Oxim des N-Methyl-diacetonamins  $(CH_3)_2C(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  mit Natrium und Alkohol (KOH, MORGENSTERN, M. 29, 520). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von äußerst intensivem Amingeruch. Kp: 166–167°. Raucht an feuchter Luft. Mit Wasser unter Erwärmung mischbar. Leicht löslich in Alkohol. —

Gibt mit Diäthylcarbonat die Verbindung  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$  (Syst. No. 3557). — Pikrat  $CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot NH$

s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_7H_{16}N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3$ . Krystallinisch. Zersetzt sich bei ca. 215°, sowie beim Erwärmen mit Wasser. —  $C_7H_{16}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Säulen. Zersetzt sich bei ca. 220°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**$\beta,\delta$ -Diureido- $\beta$ -methyl-pentan**, N,N'-Dicarbaminyl-trimethyl-trimethylen-diamin  $C_8H_{18}O_2N_4 = (CH_3)_2C(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . B. Aus der wäßr. Lösung des salzsauren  $\beta,\delta$ -Diamino- $\beta$ -methyl-pentans durch Kochen mit Silbercyanat (KOH, M. 23, 17). — Gummiartig erhärtende, kaum krystallinische Masse. —  $C_8H_{18}O_2N_4 + 2 HNO_3$ . Nadelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 138–140°.

6. **2,3-Diamino-2,3-dimethyl-butan**,  **$\beta,\gamma$ -Diamino- $\beta,\gamma$ -dimethyl-butan**, **Tetramethyläthylen-diamin**  $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot C(NH_2)(CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von 2,3-Dinitro-2,3-dimethyl-butan mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure (BEWAD, B. 39, 1233; B., PIRINSKI, Z. 38, 802; C. 1907 I, 231). — Hygroskopische Krystallmasse (aus Äther). Riecht aminartig. F: 97–99°. Kp<sub>740</sub>: 147–149°. Ist sehr flüchtig und sublimiert beim Erwärmen. Sehr leicht löslich in Wasser und Äther. — Bei der Destillation der wäßr. Lösung des salpetrigen Salzes entsteht Pinakon, welches in Pinakolin übergeht. —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl$ . Nadeln (aus Wasser durch Alkohol gefällt). Zersetzt sich bei ca. 310°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3 + 4 H_2O$ . Strohgelbe Prismen oder Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 280°, allmählich bereits bei 100°. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol. —  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$ . Orangegelbe Nadeln oder Tafeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 280°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

7. **1,7-Diamino-heptan**,  **$\alpha,\gamma$ -Diamino-heptan**, **Heptamethylen-diamin**  $C_7H_{16}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Azelainsäurediamid und NaOBr (SSOLONINA, Z. 28, 562; Bl. [3] 16, 1880). Durch Reduktion von Pimelinsäuredinitril mit Natrium + Alkohol (v. BRAUN, MÜLLER, B. 38, 2206). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). F: 28–29°. Kp: 223–225° (Ss.). Das Hydrochlorid verkohlt beim Erhitzen zum größten Teil, zum Teil destilliert es unverändert; bei der Destillation über Natronkalk spaltet es in geringer Menge  $NH_3$  ab (v. B., M., B. 39, 4118). Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf Heptamethylen-diamin in Äther unter Kühlung entsteht neben anderen Produkten 1,7-Dichlor-heptan (Ss., Z. 30, 618; C. 1899 I, 26). —  $C_7H_{16}N_2 + 2 HCl$ . Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol) (Ss., Z. 28, 562). Zersetzt sich bei ca. 250° (v. B., M., B. 38, 2206). Leicht löslich in Wasser; schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol (v. B., M.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_7H_{16}N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Ss.). —  $C_7H_{16}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe sphäroidale Krystallaggregate (aus Wasser) (Ss.; v. B., M.).

## 8. Diamine $C_8H_{20}N_2$ .

1. **1,8-Diamino-octan**,  **$\alpha,\delta$ -Diamino-octan**, **Oktamethylen-diamin**  $C_8H_{20}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Sebacinäurediamid mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom in 8 Mol.-Gew. Natron (1 Tl. gelöst in 12 Tln. Wasser) auf 30–35° (VAN BREUKELEVEN, R. 13, 34; LOEBL, M. 24, 393). Durch Erhitzen von Oktamethylen-diurethan (gewonnen durch Erwärmen von Sebacinäurediazid in Alkohol) mit konz. Salzsäure (STELLER, J. pr. [2] 62, 223, 226). Beim trocknen Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-sebacinäure (NEUBERG, NEIMANN, H. 45, 117). — Plättchen. Riecht intensiv spermaartig (Str.). F: 50–52° (v. Br.), 52° (SSOLONINA, Z. 28, 564; Bl. [3] 16, 1881). Kp: 240–241° (Ss.), 236–240° (v. Br.); Kp<sub>760</sub>: 225–226°; Kp<sub>760</sub>: 130–140° (Str.). Flüchtig mit überhitztem Dampf. In Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, in kaltem Benzol und Ligroin schwer (Str.). Zieht begierig  $CO_2$  an (v. Br.). — Beim Erhitzen des salzsauren Oktamethylen-diamins entsteht  $\alpha$ -Butyl-pyrrolidin (Syst. No. 3044) neben einem Kohlen-



wasserstoff  $C_8 H_{14}$  (BLAISE, HOUILLON, *C. r.* 142, 1542). Oktamethylendiamin liefert mit salpetriger Säure Octen-(2)-ol-(8), Oktamethylenglykol und ein isomeres, vermutlich primärsekundäres Glykol  $C_8 H_{16} O_2$  (L.). Bei der Einw. von Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung entstehen 1.7-Dichlor-octan und 1.8-Dichlor-octan (SLOLOMINA, *Ж.* 30, 620; *C.* 1899 I, 26).

$C_8 H_{16} N_2 + 2 HCl$ . Blättchen (aus Wasser), Nadelchen (aus Alkohol) (SLOLOMINA, *Ж.* 28, 564; *Bl.* [3] 16, 1881). *F.*: 272–274° (STELLER, *J. pr.* [2] 62, 226). In Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer, in Äther unlöslich (Str.). — Oxalat  $C_8 H_{16} N_2 + C_2 H_2 O_4$ . Schuppen (aus Wasser). *F.*: 223° (Str.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 623. —  $C_8 H_{16} N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3$ . Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol) (Ss.; Str.). Schmilzt bei 188–189° unter Zers. (Str.). —  $C_8 H_{16} N_2 + 2 HgCl_2$ . Farbloser Niederschlag (NEUBERG, NEIMANN, *H.* 45, 117). —  $C_8 H_{16} N_2 + 2 HCl + 4 HgCl_2$ . Farrenartige Büschel (aus Wasser). Zersetzt sich bei 189–191°. In Wasser schwer löslich (Str.). —  $C_8 H_{16} N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbes Krystallpulver (NEU., NEL.). Schwärzt sich oberhalb 230° (v. BE., *R.* 13, 35).

$\alpha,\beta$ -Bis-[carbomethoxy-amino]-octan,  $N,N'$ -Dicarbomethoxy-oktamethylendiamin, Oktamethylen-diurethylan  $C_8 H_{16} O_4 N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Sebacinsäurediazid (Bd. II, S. 720) durch siedenden Methylalkohol (STELLER, *J. pr.* [2] 62, 224). — Federartige Aggregate (aus Methylalkohol). *F.*: 114–115°.

$\alpha,\beta$ -Bis-[carbäthoxy-amino]-octan,  $N,N'$ -Dicarbäthoxy-oktamethylendiamin, Oktamethylen-diurethan  $C_8 H_{16} O_4 N_2 = C_2 H_5 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Aus Sebacinsäurediazid durch siedenden absol. Alkohol (Str., *J. pr.* [2] 62, 223). — Federartige Krystalle (aus Benzol). *F.*: 78–80°.

$N,N'$ -Bis-[ $\beta$ -carbäthoxyamino-octyl]-harnstoff  $C_{22} H_{44} O_4 N_4 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5)_2$ . *B.* Aus feuchtem Sebacinsäurediazid durch siedenden Alkohol (Str., *J. pr.* [2] 62, 222). — Gallertartige Ausscheidung (aus Benzol-Ligroin). *F.*: 132–133°. In Alkohol und Eisessig löslich, in Ligroin schwer löslich, in Wasser unlöslich.

2. **2.5-Diamino-2.5-dimethyl-hexan,  $\beta,\epsilon$ -Diamino- $\beta,\epsilon$ -dimethyl-hexan, ditertiäres Diaminodisobutyl**  $C_8 H_{18} N_2 = (CH_3)_3 C \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot (NH_2) \cdot (CH_3)_2$ . *B.* Bei der Reduktion von ditertiärem Dinitrodibutyl (Bd. I, S. 163) mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *B.* 28, 1854; *Ж.* 38, 117; *C.* 1906 II, 312). — Nach faulenden Blättern riechende Flüssigkeit. *Kp.*<sub>760</sub>: 186°. *D.*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8580; *D.*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,8485. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,45062. —  $C_8 H_{18} N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3. **3.4-Diamino-3.4-dimethyl-hexan,  $\gamma,\delta$ -Diamino- $\gamma,\delta$ -dimethyl-hexan**  $C_8 H_{18} N_2 = C_2 H_5 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot C_2 H_5$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen von 3.4-Dinitro-3.4-dimethyl-hexan mit Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung (BRAWAY, *B.* 39, 1237; B., PIRNISKI, *Ж.* 38, 807; *C.* 1907 I, 231). — Hydrochlorid. Krystallinisch. Beginnt, bei 240°, sich zu zersetzen, wird bei ca. 270° schwarz und sublimiert teilweise. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $C_8 H_{18} N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3 + 2 H_2 O$ . Gelbe Nadelchen. *F.*: 198–200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_8 H_{18} N_2 + 2 HCl + PtCl_4 + 5 H_2 O$ . Orangefarbene Nadelbüschel. Zersetzt sich zwischen 230° und 240°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

## 9. Diamine $C_9 H_{20} N_2$ .

1. **1.9-Diamino-nonan,  $\alpha,\epsilon$ -Diamino-nonan, Enneamethylendiamin**  $C_9 H_{20} N_2 = H_2 N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion des Azelainsäuredinitrils mit Natrium in alkoh. Lösung (SLOLOMINA, *Ж.* 29, 411; *C.* 1897 II, 849). — Weiße Krystalle. *F.*: 37° bis 37,5°. *Kp.*: 258–259°. Absorbiert  $CO_2$  und  $H_2 O$ . Raucht, wenn geschmolzen, an der Luft. —  $C_9 H_{20} N_2 + 2 HCl$ . Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht in heißem. —  $C_9 H_{20} N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Mikrokrystallinisches gelbes Pulver.

$\alpha,\epsilon$ -Diureido-nonan,  $N,N'$ -Dicarbaminyl-enneamethylendiamin, Enneamethylen-diharnstoff  $C_9 H_{20} O_4 N_4 = H_2 N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen einer wäsr. Lösung des salzsauren Enneamethylendiamins mit überschüssigem  $KCNO$  (Ss., *Ж.* 29, 414; *C.* 1897 II, 849). — Weiße Nadeln. *F.*: 189–190°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in heißem.

2. **2.6-Diamino-2.6-dimethyl-heptan,  $\beta,\zeta$ -Diamino- $\beta,\zeta$ -dimethyl-heptan, ditertiäres Diamino-isobutylisocamyl**  $C_9 H_{20} N_2 = (CH_3)_3 C \cdot (NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot C \cdot (NH_2) \cdot (CH_3)_2$ . *B.* Aus ditertiärem Dinitroisobutylisocamyl (Bd. I, S. 167) durch Einw. von Zinkstaub und Eisessig (KONOWALOW, *Ж.* 38, 122; *C.* 1906 II, 313). — *Kp.*<sub>760</sub>: 204–206°. *D.*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8388; *D.*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,8382. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,44812.

10. Diamine  $C_{10}H_{24}N_2$ .

1. **1.10-Diamino-decan,  $\alpha, \omega$ -Diamino-decan, Dekamethylen-diamin**  $C_{10}H_{24}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion einer Lösung von 100 g Sebacin-säuredinitril in 2 kg absol. Alkohol mit 350 g Natrium (PHOOKAN, KRAFFT, B. 2f, 2253). Beim Erhitzen von Dekamethylen-diphthalimid (erhältlich aus 1.10-Dijod-decan und Phthalimidkalium) mit rauchender Salzsäure in geschlossenem Rohr auf  $180^\circ$  (v. BRAUN, B. 42, 4551). — F:  $61,5^\circ$  (PH., K.), ca.  $60^\circ$  (v. BRAUN).  $Kp_{12}$ :  $140^\circ$  (PH., K.). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids entsteht ein Basengemisch, aus dem BLAISE, HOUILLON (C. r. 143, 362) geringe Mengen von  $\alpha, n$ -Hexyl-pyrrolidin (Syst. No. 3046) isolierten. PHOOKAN, KRAFFT (B. 25, 2254) erhielten aus dem Basengemisch mittels salpetriger Säure ein Nitrosoderivat  $ON \cdot NC_{10}H_{23}$ , KRAFFT (B. 39, 2195) erhielt mittels Benzoylchlorids ein Benzoylderivat  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_{10}H_{23}$  (diese Verbindungen s. bei Syst. No. 3046). —  $C_{10}H_{24}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$  (PH., K.).

2. **2.7-Diamino-2.7-dimethyl-octan,  $\beta, \eta$ -Diamino- $\beta, \eta$ -dimethyl-octan, ditiertiäres Diaminodisämoamyl**  $C_{10}H_{24}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot C(NH_2)(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduktion von ditiertiärem Dinitrodisämoamyl (Bd. I, S. 169) mit Zink und Essigsäure (KONOWALOW, B. 29, 2200; J. 36, 138; C. 1906 II, 314). — Oktaeder. F:  $31^\circ$ .  $Kp_{27}$ :  $228,5^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,8344. Leicht löslich in Wasser. Flüchtig mit Ätherdämpfen.  $n_D^{20}$ : 1,44859. —  $C_{10}H_{24}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Tafeln.

11. **1.12-Diamino-dodecan,  $\alpha, \omega$ -Diamino-dodecan, Dodekamethylen-diamin**  $C_{12}H_{28}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion des Dekamethylen-dicarbon säure-dinitrils mit Natrium in Alkohol (v. BRAUN, B. 42, 4553). Durch Spaltung des (rohen) Dodekamethylen-diphthalimids, das man aus Phthalimidkalium und 1.12-Dijod-dodecan bei  $180-190^\circ$  erhält, mit konz. Salzsäure (v. B.). — Weiß. F:  $66-67^\circ$ . —  $C_{12}H_{28}N_2 + 2 HCl$ . Schmilzt nicht bis  $250^\circ$ . Löslich in Wasser und warmem Alkohol. — Chloroplatinat. Zersetzt sich von  $225^\circ$  an. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

2. Diamine  $C_nH_{2n+2}N_2$ .

1. **1.2-Diamino-äthen,  $\alpha, \beta$ -Diamino-äthylen, Vinylendiamin**  $C_2H_6N_2 = H_2N \cdot CH:CH \cdot NH_2$ .

$\alpha, \beta$ -Bis-[carbäthoxy-amino]-äthylen, N,N'-Dicarbäthoxy-vinylendiamin, Vinylendiurethan, „Acetylendiurethan“  $C_6H_{10}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man säuert die kalte Lösung von 1 Mol.-Gew. Fumarsäuredihydrazid und 1 Mol.-Gew.  $NaNO_2$  mit Essigsäure an und kocht das ausgeschiedene Fumarsäurediazid mit viel absol. Alkohol (RADENHAUSEN, J. pr. [2] 52, 453). — Gelbe Nadeln. F:  $220^\circ$  (Zers.).

2. **1.2-Diamino-propen-(1),  $\alpha, \beta$ -Diamino- $\alpha$ -propylen**  $C_3H_8N_2 = CH_3 \cdot C(NH_2):CH \cdot NH_2$ . Eine Verbindung  $C_3H_8N_2$ , welche vielleicht als 1.2-Diamino-propen-(1) anzusehen ist, s. bei 4-Oxy-3-amino-2.6-dimethyl-pyridin, Syst. No. 3420.

3. **1.4-Diamino-buten-(2),  $\alpha, \delta$ -Diamino- $\beta$ -butylen**  $C_4H_{10}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

$\alpha, \delta$ -Bis-[dimethylamino]- $\beta$ -butylen  $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus festem 1.4-Dibrom-buten-(2) (Bd. I, S. 206) und äther. Dimethylaminlösung (WILLSTÄTTER, v. SCHMÄDEL, B. 38, 1997). — Öl.  $Kp_{24-25}$ :  $39-40^\circ$ ;  $Kp_{760}$ :  $166-169^\circ$  (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroplatinat. Sechseckige Prismen. Schwer löslich.

4. Diamine  $C_6H_{14}N_2$ .

1. **5.6-Diamino-hexen-(1),  $\epsilon, \zeta$ -Diamino- $\alpha$ -hexylen**  $C_6H_{14}N_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von Stickstoffperoxyd auf Diallyl und Reduktion des flüssigen Reaktionsproduktes mit Sn und HCl (SSIDORENKO, J. 36, 898; C. 1904 II, 1024). — Kp:  $185-190^\circ$ . —  $C_6H_{14}N_2 + 2 HCl$ . — Oxalat  $C_6H_{14}N_2 + C_2H_2O_4$ . Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Äther. —  $C_6H_{14}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol.

2. **2,5-Diamino-hexen-(3),  $\beta$ , $\delta$ -Diamino- $\gamma$ -hexylen**  $C_6H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ .

$\beta$ , $\delta$ -Bis-[methylamino]- $\gamma$ -hexylen  $C_6H_{16}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Methylamin auf 2,5-Dibrom-hexen-(3) in Methylalkohol (DUDEN, LEMME, B. 35, 1340). – Öl. Kp: 175–176°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8424. Miscbar mit Wasser. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4556. –  $C_6H_{16}N_2 + 2 HCl$ . Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 185–187°. Sehr hygroskopisch. – Pikrat s. Syst. No. 523. – Chloroplatinat. Tafeln. F: 215–217° (Zers.).

## C. Triamin.

(Dreiwertiges Amin.)

**1,2,3-Triamino-propan,  $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Triamino-propan**  $C_3H_{11}N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 1,2,3-Trinitro-propan mit Eisen und Essigsäure (BRACKEBUSCH, B. 6, 1290). Aus  $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Tris-[carbäthoxy-amino]-propan (s. u.) beim Kochen mit Salzsäure (CURTIUS, HESSE, J. pr. [2] 62, 241). – Glycerinähnliches Öl. Riecht spermaartig (C., H.). Kp: 92–93°; Kp: 190° (Zers.) (C., H.). Ziemlich löslich in Wasser (B.). Zieht begierig  $CO_2$  an; ähnelt den Diaminen (C., H.). –  $C_3H_{11}N_3 + 3 HCl + H_2O$ . Treppenförmig angeordnete Tafeln. Sintert bei 100°. F: 250° (Zers.). In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Äther unlöslich (C., H.). – Pikrat s. bei Pikrinsäure. Syst. No. 523. –  $C_3H_{11}N_3 + 3 HCl + AuCl_3$ . Prismatische gelbe Krystalle. F: 210–212° (Zers.). In Wasser leicht löslich (C., H.). –  $C_3H_{11}N_3 + 3 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 220°. In Wasser ziemlich löslich (C., H.).

$\beta$ -Amino- $\alpha$ , $\gamma$ -bis-[dimethylamino]-propan  $C_7H_{19}N_3 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Eingießen der salzsauren Lösung von  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ , $\gamma$ -bis-[dimethylamino]-propan  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  in überschüssige kalte Zinnchloridlösung (DUDEN, BOCK, REID, B. 38, 2042). – Gelbliches Öl. Kp: 174–175° (korr.). – Chloraurat. F: 185° (Zers.). – Chloroplatinat. Platten. Zersetzt sich bei 245°.

$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Tris-[carbäthoxy-amino]-propan, „Glyceryl-triurethan“  $C_{12}H_{25}O_6N_3 = C_2H_5O \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Tricarbaldehydtriazid (Bd. II, S. 817) durch Kochen mit absol. Alkohol (CURTIUS, HESSE, J. pr. [2] 63, 240). – Undeutliche Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 91–92°. In Alkohol sehr leicht, in Wasser leicht löslich; in Ligroin fast unlöslich.

## D. Oxy-amine.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Amine sind.)

Die Oxyamine mit tertiär gebundenen Stickstoff werden zuweilen mit dem Sammelnamen „Alkine“, ihre Säureester mit dem Sammelnamen „Alkeine“ belegt (vgl. LADENBURG, B. 14, 1876, 2126 Anm.).

### 1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

#### a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_n H_{2n+2} O$ .

##### 1. Aminoderivat des Methanols $CH_4O = CH_3 \cdot OH$ .

Aminomethanol, Aminomethylalkohol, Methylolamin  $CH_3ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot OH$ . Abkömmlinge dieses für sich nicht bekannten, einfachsten Oxyamins sind entsprechend dem System dieses Handbuchs (vgl. Bd. I, S. 8 in den „Leitsätzen“) als Formaldehyd-Derivate eingeordnet; vgl. z. B.: Bd. I, S. 583; Bd. II, S. 27, 178; Bd. III, S. 59; Bd. IV, S. 54–55.

##### 2. Aminoderivate des Äthanolis $C_2H_6O = C_2H_5 \cdot OH$ .

2-Amino-äthanol-(1),  $\beta$ -Amino-äthylalkohol, Äthylolamin („Äthanolamin“),  $\beta$ -Oxy-äthylamin  $C_2H_5ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Chlor-äthyl-

alkohol mit wäsr. Ammoniak im geschlossenen Rohr im Wasserbade, neben Bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin und Tris-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (WURTZ, A. 121, 228). Bei der Reduktion von  $\beta$ -Nitro-äthylalkohol durch Zinn und Salzsäure (HENRY, B. 33, 3169) oder durch Eisen und Essigsäure (H., R. 20, 14). Bei der Reduktion von  $\beta$ -Triazo-äthylalkohol mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 1867). Bei anhaltendem Kochen von 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-äthylamin mit einer wäsr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Silbernitrat (GABRIEL, B. 21, 2666). Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g [ $\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid mit 14 ccm konz. Schwefelsäure und 28 ccm Wasser auf 200–220° (G., B. 21, 569). Bei der Einw. von Ammoniak auf Äthylenoxyd (Syst. No. 2362), neben Bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin und Tris-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (WURTZ, A. 121, 226). Beim Abdampfen von Äthylenimin (Syst. No. 3035) mit Salpetersäure (G., B. 21, 2668). Das Pikrat des  $\beta$ -Oxy-äthylamins (s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523) entsteht beim Umkrystallisieren des  $\mu$ -Methyl-oxazolidin-Pikrates (Syst. No. 4190) aus Alkohol (KNORR, MATTHES, B. 34, 3488). — *Darst.* Man trägt Äthylenoxyd in überschüssiges konz. Ammoniak unter Kühlung ein und überläßt das Gemisch einige Stunden sich selbst. Die entstandene Lösung von Mono-, Bis- und Tris-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin trennt man durch Fraktionieren, wobei zunächst Wasser, dann zwischen 103° und 120° eine etwa 4%ige, zwischen 120° und 170° eine etwa 67%ige wäsr. Lösung von  $\beta$ -Oxy-äthylamin, dann von 170° ab (bis etwa 200°) dieses selbst wasserfrei übergeht. Bei der Fortsetzung der Destillation in einem Vakuum von etwa 150 mm gewinnt man in der Fraktion 200–240° das Bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin, zwischen 250° und 280° das Tris-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin. Durch nochmalige Destillation der betreffenden Fraktionen werden die Basen rein gewonnen (KNORR, B. 30, 910; D. R. P. 97 102; C. 1898 II, 523). — Farbloses, dickflüssiges, stark basisches Öl von schwachem Geruch.  $K_{p,57}$ : 171° (korr.) (K., B. 30, 912).  $D_4^{20}$ : 1,022 (K.). Zieht Wasser und  $CO_2$  an (K.). Wirkt ätzend (K.). Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar (K.). Sehr wenig löslich in Ligroin, Benzol und Äther (ca. 1:100), löslich in Chloroform (K.). Flüchtiger mit Äther- als mit Wasser-Dämpfen (K.). Wird aus der konz. wäsr. Lösung durch KOH nicht abgeschieden (K.).  $n_D^{20}$ : 1,4526;  $n_D^{25}$ : 1,4539;  $n_D^{30}$ : 1,4661 (K., B. 30, 1492). — Gibt in siedender äther. Lösung in Gegenwart von Pottasche mit Acetaldehyd  $\mu$ -Methyl-oxazolidin, mit Benzaldehyd  $\mu$ -Phenyl-oxazolidin (K., M., B. 34, 3487). Analoge Verbindungen entstehen mit Ketonen, z. B. mit Acetylaceton und Acetessigester (K., RÖSSLER, B. 36, 1282).  $\beta$ -Oxy-äthylamin liefert mit  $CS_2$  in Gegenwart von alkoh. Kalilauge  $\mu$ -Mercapto-thiazolin (Syst. No. 4271) (K., RÖ., B. 36, 1281; vgl. ROUX, A. ch. [8] 1, 119).

$C_2H_5ON + HCl$ . Krystalle. Schmilzt unterhalb 100° (W., A. 121, 228). —  $C_2H_5ON + HBr$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt unterhalb 100° (G., B. 21, 570). —  $C_2H_5ON + HNO_3$ . Flache hygroscopische Krystalle. F: 52–55° (G., B. 21, 2668). — Oxalat. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. 1 Liter Alkohol löst bei 20° 0,5 g (CHANCEL, C. r. 128, 314). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $C_2H_5ON + HCl + AuCl_3$ . Optisch zweiaxige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 190° nach vorhergehendem Sintern (K., B. 30, 913). —  $2 C_2H_5ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe perlmutterglänzende Blättchen (W., A. 121, 227; K., B. 30, 913). Krystallisiert nach CHANCEL (C. r. 128, 314) auch mit 1 Mol. Wasser.

Äthyl-[ $\beta$ -amino-äthyl]-äther,  $\beta$ -Amino-diäthyläther,  $\beta$ -Äthoxy-äthylamin  $C_4H_{11}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch 3-stdg. Erhitzen von salzsäurem  $\beta$ -Chlor-äthylamin oder bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-äthylamin mit Natriumäthylatlösung auf 150°–160°, neben anderen Produkten (KNORR, B. 37, 3506; K., G. MEYER, B. 38, 3130). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Chlor-äthylamin mit Alkohol; Ausbeute gering (K., G. M.). — Flüssigkeit, die aminartig riecht und stark alkalisch reagiert.  $K_{p,78}$ : 108° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,8512; mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther; wird aus konz. wäsr. Lösung durch Ätzkali ausgesalzen;  $n_D^{20}$ : 1,4101 (K., G. M.). —  $C_4H_{11}ON + HCl$ . Blättchen (aus Äther) (K., G. M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $C_4H_{11}ON + HCl + AuCl_3$ . Krystallinisch (K., B. 37, 3506). —  $2 C_4H_{11}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln. F: 192° (Zers.) (K., G. M.).

[ $\beta$ -Amino-äthyl]-acetat,  $\beta$ -Acetoxy-äthylamin  $C_4H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Das Pikrat entsteht beim Kochen von  $\mu$ -Methyl-oxazolin-Pikrat (Syst. No. 4191) mit Wasser (GABRIEL, B. 22, 2221; G., HEYMANN, B. 23, 2602). — Ist nur in Form seines Pikrates (s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523) bekannt.

Bis-[ $\beta$ -amino-äthyl]-äther,  $\beta, \beta'$ -Diamino-diäthyläther  $C_4H_{11}ON_2 = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta, \beta'$ -Diphtalimido-diäthyläther mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 140° (GABRIEL, B. 38, 3413). Über Präparate, die vielleicht Diaminodiäthyläther enthalten haben, vgl.: G., B. 21, 567, 570, 574, 1053, 2665; G., STELZNER, B. 28, 2929.

—  $\beta, \beta'$ -Diamino-diäthyläther ist eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, die an der Luft raucht.  $Kp_{760}$ : 183–184°; mischbar mit Wasser (G., B. 38, 3414). —  $C_4 H_{11} ON_2 + 2 HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 222°, schmilzt bei 226–227° (G., B. 38, 3414). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_4 H_{11} ON_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Prismen. Schäumt gegen 230° auf (G., B. 38, 3414).

[ $\beta$ -Amino-äthyl]-schwefelsäure  $C_2 H_5 O_4 NS = H_2 N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3 \cdot OH$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen einer 1%igen Lösung von 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-äthylamin mit 1 Mol.-Gew.  $Ag_2 SO_4$  (GABRIEL, B. 21, 2666). Aus Äthylenimin und Schwefelsäure (G., B. 21, 1056). — Monoklin prismatisch (FOCK, B. 21, 2667; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 125).

$\beta$ -Methylamino-äthylalkohol, Methyl-äthylol-amin, Methyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_3 H_7 ON = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol und wäßr. Methylamin bei 110° (KNORR, B. 22, 2088). Beim Erhitzen von salzsaurem Methyl-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-amin mit Wasser und etwas Salzsäure auf 150° (MARCKWALD, FROBENTUS, B. 34, 3549). Durch Vermischen von Äthylenoxyd mit konz. Methylaminlösung unter starker Kühlung, neben Methyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (K., MATTHESS, B. 31, 1069). Beim Erhitzen von N-Methyl-äthylenimin mit verd. Schwefelsäure (MAR., FRO., B. 34, 3553). Entsteht durch Spaltung von Kodeinon (Syst. No. 4785) (K., B. 36, 3081), sowie von Pseudokodeinon (Syst. No. 4785) mit siedendem Essigsäureanhydrid (K., HÖRLEIN, B. 40, 2037, 3342 Anm. 5). Aus salzsaurem Chloromethylmorphimethin (Syst. No. 4785) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 170° (PSCHORR, B. 39, 3135). Durch Spaltung von Thebain (Syst. No. 4786) beim Sieden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FREUND, GÖBEL, B. 30, 1364, 1387), sowie beim Behandeln mit Benzoylchlorid bei 0° (PSCHORR, HAAS, B. 39, 18). — Ziemlich dickflüssiges Öl, das stark basisch reagiert und einen an Heringlake erinnernden Geruch besitzt.  $Kp_{760}$ : 159° (korr.);  $D_{20}^{20}$ : 0,937; mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar;  $n_D^{20}$ : 1,4385 (K., MAT., B. 31, 1070). Zieht  $CO_2$  und Wasser aus der Luft an (K., MAT., B. 31, 1069). Greift Metalle, Kork und die Haut an (K., MAT., B. 31, 1070). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (K., SCHMIDT, B. 31, 1076).  $HgCl_2$  fällt aus der wäßr. Lösung einen weißen, in der Wärme orangeroten, Phosphormolybdänsäure einen kanariengelben, und Kaliumwismutjodid einen orangeroten Niederschlag, der noch in der Verdünnung 1 : 20000 sichtbar ist (K., MAT., B. 31, 1070). — Bewirkt geringe Blutdrucksteigerung (DAKIN, C. 1905 II, 1458). — Hydrochlorid. Zerfließliches Kristallpulver (K., MAT., B. 31, 1070). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_3 H_7 ON + HCl + AuCl_3$  (K., B. 22, 2088). Prismen. F: 145–146°; ziemlich leicht löslich in Wasser (K., MAT., B. 31, 1070). —  $2 C_3 H_7 ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 125°–130° (K., MAT., B. 31, 1071).

$\beta$ -Methylamino-diäthyläther, Methyl-[ $\beta$ -äthoxy-äthyl]-amin  $C_5 H_{11} ON = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2 H_5$ . B. Durch Erhitzen von salzsaurem Methyl-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-amin oder bromwasserstoffsäurem Methyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-amin mit alkoh. Natriumäthylatlösung auf 160°, neben N-Methyl-äthylenimin und N,N'-Dimethyl-piperazin (KNORR, G. MEYER, B. 38, 3133). — Darst. Durch 4- bis 5-stdg. Erhitzen von salzsaurem Methyl-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-amin oder bromwasserstoffsäurem Methyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-amin mit der 4- bis 5-fachen Menge absol. Alkohol auf 160° (K., G. M., B. 38, 3133). — Flüssigkeit von Aminbasengeruch und alk. Reaktion.  $Kp_{760}$ : 114–115° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8363.  $n_D^{20}$ : 1,4147. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. —  $C_5 H_{11} ON + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. F: 127°. —  $2 C_5 H_{11} ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln. F: 208° (Zers.).

$\beta$ -Dimethylamino-äthylalkohol, Dimethyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_4 H_{11} ON = (CH_3)_2 N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Dimethylamin und  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol (LADENBURG, B. 14, 2408). Beim Kochen von salzsaurem Dimethyl-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-amin mit wäßr. Kalilauge, neben Tetramethyl-äthylendiamin (KNORR, B. 37, 3509). Durch 40-stdg. Erhitzen von je 10 g Dimethylamin und Äthylenoxyd auf 150° (K., MATTHESS, B. 34, 3482). Aus äquimolekularen Mengen Äthylenoxyd und Dimethylamin in kalter verd. wäßr. Lösung (K., B. 37, 3508; vgl. K., M., B. 34, 3483). Bei der Destillation von N,N'-Dimethyl-piperazin-bis-jodmethylat (Syst. No. 3460) mit wäßr. Kalilauge, neben Tetramethyl-äthylendiamin (K., B. 37, 3518). Man behandelt N-Methyl-morpholin-jodmethylat (Syst. No. 4190) in Wasser mit Silberoxyd und dampft die erhaltene Lösung ein (K., B. 22, 2092). Das O-Acetat (S. 277) entsteht bei Erhitzen von  $\alpha$ -Methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid auf 160–190°; man verseift das Acetat durch Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade (K., B. 22, 1114). Entsteht neben Tetramethyl-äthylendiamin, wenn man auf  $\alpha$ -Methylmorphimethin bei etwa 180° Chlorwasserstoff einwirken läßt und das hierbei entstehende (aber nicht isolierte) Dimethyl-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-amin mit 33%iger Natronlauge

kocht (K., B. 37, 3496). Beim Erhitzen von Oxy-methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid auf 160–190° (K., SCHNEIDER, B. 39, 1419). Beim Kochen von Chlor-methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid, neben Tetramethyl-äthylendiamin (PSCHORR, B. 39, 3136). Neben Acetylthebaol bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Thebainjodmethylat (Syst. No. 4786) (FREUND, GÖBEL, B. 30, 1388). Beim Erhitzen von Methylthebainonmethin (Syst. No. 4786) mit Essigsäureanhydrid auf 170° bis 180° (K., PSCHORR, B. 36, 3177). — Flüssig.  $K_{p_{755}}$ : 135° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,8866;  $n_D^{20}$ : 1,43 (K., M., B. 34, 3483). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. —  $C_6H_{11}ON + AuCl_3 + HCl$ . Nadeln (L., B. 14, 2408). F: 195° (F., G., B. 30, 1388), ca. 198° (K., B. 22, 2092). Schwer löslich in kaltem Wasser (L.). —  $2 C_6H_{11}ON + PtCl_4 + 2 HCl$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (L., B. 14, 2409).

**$\beta$ -Dimethylamino-diäthyläther, Dimethyl-[ $\beta$ -äthoxy-äthyl]-amin**  $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -Jod-diäthyläther mit 33%iger Dimethylaminlösung auf 150° (KNORR, B. 37, 3504). Durch Erhitzen von salzsaurer Dimethyl-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-amin mit Natriumäthylat in Alkohol auf 150–160°, neben anderen Produkten (K., B. 37, 3506). Beim Erhitzen von Kodeinjodmethylat (Syst. No. 4784) mit Natriumäthylatlösung im geschlossenen Rohr auf 150°, neben anderen Produkten (K., B. 37, 3497). Beim Erhitzen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Natriumäthylatlösung auf 150°, neben anderen Produkten (K., B. 37, 3497). Durch Erhitzen von Kodeinonjodmethylat (Syst. No. 4785) mit Alkohol auf 160–165° (K., B. 37, 3501). Durch Erhitzen von Pseudokodeinonjodmethylat (Syst. No. 4785) mit Alkohol auf 160–170°, neben anderen Produkten (K., HÖRLEIN, B. 40, 2039, 3342 Anm. 5, 3350). Durch Erhitzen von Thebainjodmethylat (Syst. No. 4786) mit Alkohol auf 160–165°, neben Thebaol (K., B. 37, 3500). — Flüssig.  $K_{p_{750}}$ : 120–121;  $D_4^{20}$ : 0,806;  $n_D^{20}$ : 1,406 (K., B. 37, 3497). —  $C_6H_{15}ON + AuCl_3 + HCl$ . Spieße (aus Wasser). F: 85–90°. Ziemlich löslich in heißem Wasser (K., B. 37, 3498).

**[ $\beta$ -Dimethylamino-äthyl]-vinyl-äther, Dimethyl-[ $\beta$ -vinyl-äthyl]-amin**  $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH:CH_2$ . B. Durch Eindampfen der wäßr. Lösung des N-Methyl-morpholin-hydroxymethylats (Syst. No. 4190), neben Acetaldehyd und Dimethylaminoäthylalkohol (KNORR, MATTHES, B. 32, 738). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Sehr leicht flüchtig mit Wasser- und Ätherdämpfen;  $K_{p_{740}}$ : 124° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,8304;  $n_D^{20}$ : 1,4235; mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (K., M.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkal. und gibt mit Alkaloidreagenzien meist schwer lösliche Niederschläge (K., M.). — Wird durch Säuren leicht in Acetaldehyd und  $\beta$ -[Dimethylamino]-äthylalkohol gespalten (K., HÖRLEIN, B. 39, 1410 Anm. 2). — Hydrochlorid. Nadeln. Hygroskopisch (K., M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $C_6H_{15}ON + HCl + AuCl_3$ . Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich (K., M.). —  $2 C_6H_{15}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Blaßroter Niederschlag. In Wasser leicht löslich (K., M.).

**[ $\beta$ -Dimethylamino-äthyl]-acetat, Dimethyl-[ $\beta$ -acetoxy-äthyl]-amin**  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Dimethyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin und Acetylchlorid in Äther (KNORR, B. 22, 1115). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid auf 160–190° (K., B. 22, 1114). — Nur in Form von Salzen bekannt. Zerfällt beim Abdampfen mit Salzsäure in Essigsäure und Dimethyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin. —  $C_6H_{13}O_2N + HCl$ . —  $C_6H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Blättchen (aus Wasser).

**Trimethyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholin** [Amanitin, Bilineurin, Sinkalin, Fagin. Wurde von LIEBREICH (A. 134, 35) „Neurin“ genannt]  $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. BAEYER, A. 140, 306; 142, 322; WURTZ, A. Spl. 6, 116, 197.

V. Cholin ist in den Pflanzen sehr verbreitet (vgl. STRUVE, A. 330, 374) und findet sich in ihnen teils frei, teils gebunden in Form der Phospholipide (vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1913], S. 767). Es wurde gefunden: Im Mutterkorn (BRIEGER, H. 11, 184; KRAFT, Ar. 244, 352). Im Steinpilz (*Boletus edulis*) (POLSTORFF, C. 1909 II, 2016). Im Hexenschwamm (*Boletus luridus*) (BÖHM, A. Pth. 19, 60). Im Pfefferling (*Cantharellus cibarius*) (POL., C. 1909 II, 2014). Im Fliegenschwamm (*Agaricus muscarius* L.), neben Muscarin (HARNACK, J. 1876, 803; ZELLNER, M. 27, 283). Im Pantherschwamm (*Amanita pantherina*, *Agaricus pantherinus*) (BÖHM, A. Pth. 19, 78). Im Champignon (*Agaricus campestris*) (POL., C. 1909 II, 2015). In der Steinmorchel (*Helvella esculenta*) (Bö., A. Pth. 19, 87). Im Keime des Weizenkornes (E. SCHULZE, FRANKFURT, B. 26, 2151; E. SCHU., L. V. St. 46, 49). In Malzkeimen (E. SCHU., Fr., B. 26, 2151; E. SCHU., L. V. St. 46, 66). In dem Samen von *Areca Catechu* (JAHNS, B. 23, 2973). In den Fruchtkernen von *Elais guineensis* (E. SCHU., L. V. St. 46, 54). In den Samenkernen von *Cocos nucifera* (E. SCHU., L. V. St. 46, 54). In dem Rhizom von *Acorus calamus* (KUNZ, Ar. 226, 531). Im Samen von *Fagus silvatica* (HERBERGER, Berzelius' Jahresberichte 12, 273; Bö., Ar. 222,

159). Im Hopfen und daher auch im Bier (GRIESS, HARROW, B. 18, 717). In Samen von *Cannabis sativa* (E. SCHU., Fr., B. 27, 770; E. SCHU., L. V. St. 46, 45). In dem Kraut von *Cochlearia officinalis* (JA., Ar. 235, 156). In *Capsella bursa pastoris* (JA., Ar. 235, 156). In etiolierten Lupinenkeimlingen (E. SCHU., H. 11, 365; L. V. St. 46, 61, 62). Im Samen von *Trigonella foenum graecum* (JA., B. 18, 2520). In den Blättern und Zweigen von *Melilotus officinalis* (JA., Ar. 235, 153). Im Samen von *Robina Pseudocacia* (JA., Ar. 235, 156). Im Samen von *Arachis hypogaea* (E. SCHU., L. V. St. 46, 51). In *Vicia sativa*, und zwar im Samen (E. SCHU., B. 22, 1827; H. 15, 143; L. V. St. 46, 38), in jungen grünen Pflanzen (E. SCHU., L. V. St. 46, 383), und in etiolierten Keimlingen (E. SCHU., H. 17, 193; L. V. St. 46, 65). Im Samen von *Ervum Lens* (JA., Ar. 225, 483). In dem Samen von *Lathyrus sativa* (JA., Ar. 235, 156). In dem Samen von *Lathyrus Cicera* (JA., Ar. 235, 156). In dem Samen von *Pisum sativum* (E. SCHU., L. V. St. 46, 40). In den Keimlingen von *Soja hispida* (E. SCHU., H. 12, 405). In den Blättern von *Ilex paraguariensis* (KUNZ-KRAUSE, Ar. 231, 622). In den Früchten von *Paullinia sorbilis* Mart (POL., C. 1909 II, 2015). Im Weinstock und im Rebensaft; findet sich daher auch im Wein, Kognak und im rohen Weinstein (STRUVE, Fr. 41, 544). Im Samen von *Gossypium herbaceum* (BÖHM, J. pr. [2] 30; 37; Ar. 222, 159). In den Blüten von *Malva silvestris* (JA., Ar. 235, 156). Im Samen von *Theobroma Cacao* (POL., C. 1909 II, 2015). In den Blättern des *Thea strachos* (*Thea chinensis*) (POL., C. 1909 II, 2014). In den Früchten von *Pimpinella anisum* (JA., Ar. 235, 156). Im Samen von *Strophantus hispidus* (THOMS, B. 31, 271). In der Wurzelsrinde von *Strophantus hispidus* (KARSTEN, C. 1902 II, 1514). Im Samen von *Strophantus Kombé* (THOMS, B. 31, 404). In *Atropa Belladonna* (KUNZ, Ar. 223, 704). In *Hyoscyamus niger* (KUNZ, Ar. 223, 705). In der Kartoffelknolle (E. SCHU., L. V. St. 46, 55). In den Blättern und im Holz der *Fabiana imbricata* (KUNZ-KRAUSE, Ar. 237, 9). Im Sesamkuchen (E. SCHU., L. V. St. 46, 53). In den Blättern von *Globularia alypum* L. (R. TREMANN, Ar. 241, 306). In der Wurzel von *Cephaelis Ipecacuanha* (*Radix Ipecacuanhae*) (KUNZ, Ar. 225, 464). In der Rinde von *Sambucus nigra* (JA., Ar. 235, 156). In etiolierten Kürbiskeimlingen (E. SCHU., H. 11, 365). Im Kraute von *Spilanthes oleracea* Jacq. (GERBER, Ar. 241, 289). In dem Kraute von *Achillea millefolium* L. (JA., Ar. 235, 156). In den Blütenköpfchen von *Matricaria chamomilla* (JA., Ar. 235, 156). In den Blütenköpfchen von *Artemisia Cina* (Wurmsamen) (JA., B. 26, 1493).

Cholin findet sich in den tierischen Geweben und Organen (vgl. STRUVE, A. 330, 374; GAUTRELET, C. r. 148, 995); es bildet einen Bestandteil des Moleküls der Lecithine (vgl. darüber z. B. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. [Leipzig 1913], Bd. I, Tl. II, S. 152, 273). Es wurde gefunden: Im wäbr. Extrakte des Gehirns (GULEWITSCH, H. 27, 81. In der Cerebrospinalflüssigkeit bei Erkrankungen des Nervensystems (DONATH, H. 39, 526; 42, 563; ROSENHEIM, C. 1907 II, 927; vgl. MANSELD, H. 42, 157). In der Rinde der Nebenniere (LOHMANN, C. 1907 II, 259; vgl. MARINO-ZUCO, G. 18, 199). In Thymus, Milz und Lymphdrüsen (SCHWARZ, LEDERER, C. 1908 II, 1191). In der Galle von Rindern und Schweinen (STRECKER, A. 123, 353). Im Blutserum (LETSCHKE, H. 53, 54, 74; vgl. MARINO-ZUCO, MARTINI, G. 25 I, 103. Im Sperma (FLORENCE, C. 1897 II, 1161; BOCARIUS, H. 34, 339). — Bildung von Cholin aus tierischen Materien s. u.

*Bildung des Trimethyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyds bzw. seiner Salze.* Aus Trimethylamin und  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade (WURTZ, A. Spl. 6, 117). Aus Äthylenoxyd durch eine konz. wäbr. Lösung von Trimethylamin bei gewöhnlicher Temp. (WURTZ, A. Spl. 6, 201). Bei 4-stdg. Erhitzen der wäbr. Lösung von Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-ammoniumbromid auf 160° (KRÜGER, BERGELL, B. 36, 2903). Aus Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-ammoniumbromid mit alkoh. Kalilauge bei 120° (LUCIUS, Ar. 245, 248). Bei mehrtägigem Kochen einer wäbr. Lösung von Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-ammoniumnitrat mit Silbernitratlösung (BODE, A. 267, 272). — Beim Erhitzen von Sinapinrhodanid (Syst. No. 1141) mit Barytwasser (v. BABO, HIRSCHBRUNN, A. 84, 22; CLAUS, KEESÉ, Z. 1868, 46). Durch Hydrolyse von Lecithin (Syst. No. 4807 a) mittels 10%iger Schwefelsäure (MORUZZI, H. 55, 352; vgl. J. D. RIEDEL, Akt.-Ges., D. R. P. 193449; C. 1906 I, 1003). Durch Hydrolyse von Lecithin mit Barytlösung (MAC LEAN, H. 55, 360). Beim Faulen von Lecithin (CORIAT, C. 1905 I, 223). Bei der Spaltung des Cephalins (Syst. No. 4807 a) mit verd. Salzsäure (COUSIN, C. 1907 I, 1276). Bei der Einw. des *Bacillus fluorescens liquefaciens* auf Gelatine, neben anderen Produkten (EMMERLING, REISER, B. 35, 701). Bei der Selbstverdauung der Hefe (KUTSCHER, LOHMANN, H. 39, 314). Bei der Fäulnis und Autolyse von Hirngewebe (CORIAT, C. 1905 I, 223). Beim Kochen von Gehirnssubstanz („Protagon“, Syst. No. 4870) mit konz. Barytwasser (LIEBREICH, A. 134, 29; B. 2, 12; BAEYER, A. 140, 306; 142, 322). Beim Kochen von Galle mit Barytwasser (STRECKER, A. 123, 358; DYBKOWSKY, J. pr. [1] 100, 156; Z. 1867, 384). Bei der Selbstverdauung des Pankreas (KUTSCHER, LOHMANN, H. 39, 159; 44, 382). Beim Reifen des Käses (WINTERSTEIN, H. 41, 486). Bei der Gärung von Fischen; findet sich daher in dem sogenannten Gärfisch (MÖRNER, H. 22, 520) und in der Heringslake (BOOKLISCH, B. 18, 1923). Entsteht bei

der Verwesung von Leichen und findet sich daher in den inneren Organen (Lunge, Herz, Leber usw.) derselben (BRINGER, *B.* 17, 2741). Beim Faulen von Pferdefleisch (GULEWITSCH, *H.* 20, 287).

**Darst.** Man zieht das Gelbe von 24 Eiern zweimal mit  $1\frac{1}{2}$  Liter Äther und den unlöslichen Rückstand zweimal mit heißem Alkohol aus. Man kocht den Verdampfungsrückstand der alkoh. und äther. Lösungen mit methylalkoh. Barytlösung (50 g Bariumhydroxyd in einem Liter Methylalkohol) auf dem Wasserbade, entfernt den Überschuß des Bariumhydroxyds durch Einleiten von  $\text{CO}_2$ , filtriert, dampft das Filtrat ein und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Die so erhaltene wäBr. Lösung wird filtriert und eingedampft, worauf man den Rückstand mit Alkohol aufnimmt, filtriert und die alkoh. Lösung mit alkoh. Quecksilberchloridlösung fällt. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn, löst ihn in heißem Wasser, leitet  $\text{H}_2\text{S}$  in die Lösung, filtriert von Schwefelquecksilber ab und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird mit verd. Salzsäure abgedampft und wieder in Alkohol aufgenommen. Man verdunstet den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und fällt das Cholin mit alkoh. Cadmiumchloridlösung (F. W. SCHMIDT, *H.* 53, 428; vgl. DIAKONOW, *J.* 1867, 776; 1868, 730). — Über die Darst. aus Pflanzen s.: STANĚK, *H.* 48, 334; *C.* 1907 I, 1078; E. SCHULZE, *H.* 60, 155.

**Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten.** Cholin bildet nach JAHNS (*B.* 18, 2520) einen stark alkal. reagierenden Sirup, der nicht krystallisiert, nach v. BABO und HIRSCHBRUNN (*A.* 84, 23) eine sehr zerfließliche Krystallmasse (vgl. GULEWITSCH, *H.* 24, 514). Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, unlöslich in Äther (GULEWITSCH, *H.* 24, 517). Wird durch Chloroform der wäBr. Lösung nicht entzogen (KUNZ, *Ar.* 223, 706; vgl. MARINO-ZUCCO, *G.* 13, 441). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 9, 84. Zieht an der Luft begierig Kohlensäure an und geht in das Carbonat über (GULEWITSCH, *H.* 24, 517).

Cholin gibt bei gemäßigter Oxydation Betain (LIEBREICH, *B.* 2, 13). Dampft man das Platinchloriddoppelsalz des Cholins mit Salpetersäure von der Dichte 1,4 auf dem Wasserbade ein und verjagt die Salpetersäure möglichst vollständig durch vorsichtiges Erhitzen über freier Flamme, so erhält man das Platinchloriddoppelsalz des „Cholin-Muscarins“ (*S.* 280) und das Platinchloriddoppelsalz des Cholin-salpetrigsäureesters (*S.* 281) (NOTHNAGEL, *Ar.* 232, 284; vgl. SCHMIDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 804). Nur das letztgenannte Salz entsteht, wenn man auf salzsaures Cholin Salpetersäure (*D:* 1,4) bei gewöhnlicher Temp. einwirken läßt und zu der erhaltenen Lösung Platinchlorid hinzugibt (E. SCHMIDT, *A.* 337, 57). — Salzsaures Cholin gibt beim Kochen mit  $\text{POCl}_3$  Trimethyl- $[\beta\text{-chlor-}\text{äthyl}]$ -ammoniumchlorid (E. SCHM., *A.* 337, 56). Es wird von Brom bei gewöhnlicher Temp. oder bei  $100^\circ$  wenig oder gar nicht angegriffen, gibt aber beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr auf  $120\text{--}130^\circ$  Trimethyl- $[\beta\text{-brom-}\text{äthyl}]$ -ammoniumbromid (E. SCHM., *A.* 337, 52). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf  $120\text{--}150^\circ$  entsteht Trimethyl- $[\beta\text{-jod-}\text{äthyl}]$ -ammoniumjodid (BAEYER, *A.* 140, 309). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}$

(E. SCHM., *A.* 337, 54). — Cholin wird beim Kochen seiner verd. wäBr. Lösung nicht merklich zersetzt; es zerfällt beim Kochen seiner konz. wäBr. Lösung unter Bildung von Trimethylamin, Äthylenglykol und wahrscheinlich geringen Mengen Äthylenoxyd (WURTZ, *A. Spl.* 6, 200; vgl. GULEWITSCH, *H.* 24, 535). Cholin wird in wäBr. Lösung durch Kalilauge oder feuchtes Silberoxyd bei Zimmertemperatur allmählich unter Bildung von Trimethylamin zersetzt (GUL., *H.* 24, 537). Die gleiche Zers. erfolgt bei der Destillation mit konz. Barytwasser (NOTHNAGEL, *Ar.* 232, 275). Beim Kochen sehr verd. wäBr. Lösung von Cholin mit Barytwasser erfolgt nur eine unbedeutende oder gar keine Veränderung (GUL., *H.* 24, 538). Weder bei der Einw. von Salzsäure, noch bei der von Barytwasser oder Natriumalkoholat entsteht aus Cholin Neurin (GUL., *H.* 24, 540; vgl. CRAMER, *C.* 1904 I, 1644). Cholin läßt sich nicht direkt in Alkyläther überführen (E. SCHM., *A.* 337, 58).

Bei der Einw. von Heuaußgüß auf Cholin in wäBr. Lösung entsteht eine geringe Menge Neurin (E. SCHMIDT, *Ar.* 229, 481). Beim Faulen von Cholin durch Kloakenschlamm entstehen  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  (HASEBROCK, *H.* 12, 151). Cholin ist eine ausgezeichnete Nährquelle für Pilze (CZAPEK, *B. Ph. P.* 2, 561, 562). Abbau des Cholins im Tierkörper: v. HOESSLIN, *B. Ph. P.* 3, 27. — Cholin wirkt bei intravenöser Injektion blutdruckverringend (MOTT, HALLIBURTON, *Proc. Royal Soc. London* 85, 92; *C.* 1899 II, 61; *Soc.* 80 II, 280; LOHMANN, *C.* 1907 II, 418; 1908 I, 1724; DESGREZ, CHEVALIER, *C. r.* 146, 89; GAUTBELET, *C. r.* 146, 995; vgl. dagegen: VINCENT, CRAMER, *C.* 1903 II, 1452; MODRAKOWSKI, *C.* 1908 II, 1528<sup>1)</sup>). Zur krampferregenden Wirkung des Cholins vgl.: DONATH, *H.* 39, 540; 42, 563; vgl. dagegen MANSFELD, *H.* 42, 157. Einfluß des Cholins auf die Drüsenausscheidungen: DESGREZ, *C. r.* 135, 52.

<sup>1)</sup> Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literaturrechnstermin (1. I. 1910) wurde die blutdrucksenkende Wirkung des Cholins von ABERHALDEN und MÜLLER (*H.* 65, 420) bestätigt.



**Analytisches.** Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: GULEWITSCH, *H.* 24, 519. Cholin gibt mit Jodjodkaliumlösung (nach FLORENCE, *C.* 1897 II, 1161) farbige Perjodide (vgl. GRIESS, HARROW, *B.* 18, 717), die sich zu seinem Nachweis eignen (vgl. STRUVE, *Fr.* 39, 1; 41, 544; *A.* 330, 374). Man erhält, je nachdem ein Überschuß von salzsaurem Cholin oder von Jodjodkalium vorhanden ist, verschiedene Perjodide; fügt man die Jodlösung zu der Cholinlösung, so scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der schnell in ein schwarzes, grünlich schillerndes Öl übergeht und annähernd die Zusammensetzung eines Cholinpentajodids hat; tropft man umgekehrt eine Lösung von salzsaurem Cholin in die Jodjodkaliumlösung, so krystallisiert das grüne Cholineneajodid (s. u.) aus (STANĚK, *H.* 46, 280; *C.* 1906 I, 1054). Zum Nachweis des Cholins eignet sich auch die Fällung mit Kaliumwismutjodid (JAHNS, *Ar.* 235, 151) und zur Charakterisierung sein Goldchlorid- und sein Platinchlorid-Doppelsalz. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 29, 979.

Trennung von Cholin und Neurin: GULEWITSCH, *H.* 27, 61.

Nachweis von Cholin im Kognak: STRUVE, *Fr.* 41, 288; in physiologischen Flüssigkeiten: ROSENHEIM, *C.* 1906 I, 285; 1907 II, 927; DONATH, *C.* 1906 I, 285.

Quantitative Fällung des Cholins mittels Jodjodkaliums als Enneajodid: STANĚK, *H.* 46, 282; 47, 83; 48, 334; 54, 354; vgl. KRESSEL, *H.* 53, 215. Zur quantitativen Bestimmung von Cholin neben Betain vgl.: STANĚK, *H.* 47, 84; *H.* 48, 334; *C.* 1907 I, 1078; E. SCHULZE, *H.* 60, 168.

**Salze des Cholins.** Salzsaures Cholin (Cholinchlorid)  $C_5H_{14}ON \cdot Cl$  (bei 100°). Lange, sehr zerfließliche Nadeln (aus Alkohol) (NOTHNAGEL, *Ar.* 232, 263). —  $C_5H_{14}ON \cdot Br$ . Blätter (aus Äther-Alkohol) (No., *Ar.* 232, 264). —  $C_5H_{14}ON \cdot I$ . Nadeln (No., *Ar.* 232, 265). — Cholineneajodid.  $C_5H_{14}ON \cdot I + 8I$ . Grüne Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in konz. Jodwasserstoffsäure. Verliert an der Luft Jod (STANĚK, *H.* 46, 281; *C.* 1906 I, 1054). — Salz der Distearoylglycerinphosphorsäure (vgl. Bd. II, S. 383).  $C_5H_{14}ON \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_2H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2$ . Amorph. Leicht löslich in heißem Alkohol (HUNDSEHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 243). — Cholingoldchlorid.  $C_5H_{14}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol) (GRIESS, HARROW, *B.* 18, 718). Triklin-pinakoidal (GULEWITSCH, *Z. Kr.* 32, 419; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 103). Zeigt keinen konstanten Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt; derselbe ist von den Versuchsbedingungen abhängig; es wurden gefunden: 238–239° (CRAMER, *C.* 1904 I, 1644), 241–243° (GULEWITSCH, *H.* 24, 531), 243–244° (KRÜGER, BERGELL, *B.* 36, 2903), 244° bis 245° (JAHNS, *B.* 23, 2974), 245–246° (E. SCHMIDT, *Ar.* 229, 476), 249° (KR., BE.), 252° bis 253° (E. SCHM.). 1 Tl. Salz löst sich bei 21° in 75,2 Tln. Wasser (GUL., *H.* 24, 531). Ziemlich löslich in heißem Alkohol (GR., HA., *B.* 18, 718), unlöslich in Äther (GUL., *H.* 24, 531). — Cholinzinkchlorid. Prismen. Schwer löslich in kaltem absol. Alkohol (GUL., *H.* 24, 534). —  $C_5H_{14}ON \cdot Cl + CdCl_2$ . Krystallinisch (F. W. SCHMIDT, *H.* 53, 428). —  $C_5H_{14}ON \cdot Cl + 6HgCl_2$  (GUL., *H.* 20, 298). Trigonal (GUL., *H.* 24, 532; *Z. Kr.* 32, 422; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 102). F: 242–243° (MÖRNER, *H.* 23, 520), 249–251° (GUL., *H.* 24, 533). 1 Tl. Salz löst sich bei 24,5° in 56,6 Tln. Wasser (GUL., *H.* 24, 533). —  $2C_5H_{14}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Ist polymorph. Aus heißem Wasser scheiden sich zunächst rhombische (?) Nadeln aus; diese gehen dann in die monokline Modifikation über, die in großen prismatischen oder tafelförmigen Kristallen erhalten wird (GULEWITSCH, *H.* 24, 523; *Z. Kr.* 32, 418; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 105). Aus verd. alkoh. Lösung werden bisweilen reguläre Oktaeder erhalten (E. SCHULZE, *B.* 22, 1829; *H.* 15, 149). Zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt; derselbe ist von den Versuchsbedingungen (Art des Erhitzens, Weite des Schmelzpunktrohres usw.) abhängig (E. SCHMIDT, *Ar.* 229, 469); es wurden gefunden: 209° bis 211°, 213–216°, 218° (GUL., *H.* 24, 528), 225° (JAHNS, *B.* 23, 2974; *Ar.* 229, 675 Anm.), 232–233° (E. SCHMIDT, *Ar.* 229, 469), 233–234° (BODE, *A.* 267, 272; KRÜGER, BERGELL, *B.* 36, 2903), 234–235° (LUCIUS, *Ar.* 245, 248), 240–241° (E. SCHM., *Ar.* 229, 469). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (GUL., *H.* 24, 529). —  $2C_5H_{14}ON \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$ . Gelbe Oktaeder (aus verd. Alkohol) (JAHNS, *B.* 23, 2973).

**Verbindung  $C_5H_{14}O_2N$  („Cholin-Muscarin“).** Konstitution möglicherweise  $(CH_3)_N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot$  (Vgl. auch den Artikel Trimethyl-äthyl-ammoniumhydroxyd  $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ , S. 309). Ist chemisch dem Muscarin aus dem Fliegenpilz (Syst. No. 4780) sehr ähnlich, von diesem aber physiologisch verschieden. — B. Das Platinchlorid-Doppelsalz wird erhalten, wenn man Cholinplatinchlorid in Salpetersäure von der Dichte 1,4 löst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft und den Rückstand durch vorsichtiges Erwärmen über freier Flamme möglichst von der Salpetersäure befreit (NOTHNAGEL, *B.* 26, 804; *Ar.* 232, 284; vgl. SCHMIEDERBERG, HARNACK, *J.* 1876, 804). Aus dem Platinchlorid-Doppelsalz erhält man das Chlorid durch Umsetzung mit Kaliumchlorid in wäsr. Lösung, Eindampfen der Lösung und Anziehen des Rückstandes mit Alkohol (SCH., H.; N.). Die freie Base erhält man durch Behandeln des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd (SCH., H.). — Einw. von Essigsäureanhydrid und von Benzoylchlorid auf das Chlorid des Cholin-Muscarins: N., *B.* 26, 804; *Ar.* 232, 296, 297. — Cholin-Muscarin wirkt, ebenso wie das Fliegenpilz-

**Trimethyl- $\beta$ -methoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd**, Cholinmethylläther  $C_4H_{11}ON$  =  $(CH_3)_3N(OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3)$ . *B.* Das Bromid entsteht aus alkoh. Trimethylamin und Methyl- $\beta$ -brom-äthyl]-äther, der seinerseits aus Phosphortribromid und dem Monomethyläther des Äthylenglykols entsteht (E. SCHMIDT, A. 337, 59). Das Jodid entsteht aus alkoh. Trimethylamin und Methyl- $\beta$ -jod-äthyl]-äther (E. SCH.). — Salze.  $C_4H_{11}ON \cdot Br$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. —  $C_4H_{11}ON \cdot I$ . Nadeln (aus Alkohol). —  $C_4H_{11}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. *F.*: 156°. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_4H_{11}ON \cdot Cl + 6HgCl_2$ . Krystallrosetten (aus heißem Wasser). *F.*: 205°.

**Trimethyl- $[\beta$ -vinyl-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholinvinyläther**  $C_7H_{15}O_2N$   $= (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH : CH_2$ . *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl- $[\beta$ -vinyl-oxy-äthyl]-amin und Methyljodid in Äther (KNORE, MATTHES, *B.* 32, 740). — Bei der Umsetzung des Jodids in wäßr. Lösung mit Silberoxyd erhält man eine Lösung des Hydroxyds, die beim Eindampfen unter Entwicklung von Trimethylamin und Acetylen braune flockige Polymerisationsprodukte des Divinyläthers abscheidet. — Jodid  $C_7H_{15}ON \cdot I$ . Derbe Kristalle (Oktaeder bzw. Kombinationen von Oktaedern mit Rhombendodekaedern) (aus Methylalkohol + Äther).

**Milchsäurederivat des Cholins, „Lactocholin“**  $C_{15}H_{23}O_5N_2 = (CH_2)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(CH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(OH)(CH_2)_3$ . B. Beim Erwärmen von Cholin in Wasser mit 1 Mol.-Gew. Milchsäure auf dem Wasserbade (E. SCHMIDT, B. 24 Ref., 967; NOTHAGEL, Ar. 232, 270). — Chloroplatinat  $C_{15}H_{23}O_5N_2Cl_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ . Säulen. F: 220–221° (N.). Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol (E. SCH.).

$\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure-Derivat des Cholins  $C_{11}H_{22}O_4N_1 = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(OH)(CH_3)_3$ . B. Analog der vorstehenden Verbindung N., Ar. 232, 273). —  $C_{11}H_{22}O_4N_1Cl_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ . Nadeln. F: 223–224°.

Salpetrigsäureester des Cholins  $C_7H_{14}O_2N_2 = (CH_2)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$ . B. Das Chloroplatinat entsteht neben dem Chloroplatinat des „Cholin-Muscarini“, wenn man das Chloroplatinat mit Salpetersäure von der Dichte 1,4 zur Trockne eindampft und den Rückstand durch vorsichtiges Erwärmen über der freien Flamme möglichst vollständig von der Salpetersäure befreit (NOTENAGEL, *Ar.* 282, 286). Das Chlorid entsteht beim Stehen

von Cholinchlorid mit der 10-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,4) (E. SCHMIDT, A. 337, 57).  
 — Chloraurat  $C_5H_{13}O_3N_2 \cdot Cl + AuCl_3$ . Hellgelbe Nadeln. F: 234° (E. SCH.), 240° (N.).  
 — Chloroplatinat  $2C_5H_{13}O_3N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Rotgelbe Krystalle. F: 235° (E. SCH.).

Salpetersäureester des Cholins  $C_5H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$ . B. Das Nitrat entsteht aus Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-ammoniumbromid und Silbernitrat in siedender alkoh. Lösung (E. SCHMIDT, A. 337, 80). — Chloraurat  $C_5H_{13}O_3N_2 \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. F: 133°. Schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat  $2C_5H_{13}O_3N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Rotgelbe Krystalle. F: 227–228°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Lecithine s. Syst. No. 4807a.

$\beta$ -Äthylamino-äthylalkohol, Äthyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_4H_{11}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Vermischen von Äthylenoxyd mit konz. Äthylaminlösung unter starkem Kühlen, neben Äthyl-bis- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin (KNORR, SCHMIDT, B. 31, 1073). — Öl.  $Kp_{761}$ : 167–169° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,914.  $n_D^{20}$ : 1,444. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Die Dämpfe rauchen stark an der Luft. Zieht  $CO_2$  und Wasser an. Greift Metalle, Kork und die Haut ziemlich stark an. Quecksilberchlorid fällt aus der wäsr. Lösung einen weißen, Phosphormolybdänsäure einen gelben kristallinischen, Kaliumcadmiumjodid einen weißen, noch in der Verdünnung 1:2000 sichtbaren, Kaliumwismutjodid einen orangefarbenen kristallinischen Niederschlag, aus der salpetersauren Lösung der Base dunkelröthliche glänzende Prismen vom F: 170°. — Hydrochlorid. Glänzende, an der Luft zerfließende Nadeln. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. —  $C_4H_{11}ON + HCl + AuCl_3$ . Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 127°. —  $2C_4H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Kleine, dunkelorange-gelbe, sehr flächenreiche Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei etwa 146°. Sehr hygroskopisch.

$\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol, Diäthyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Diäthylamin und  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol (LADENBURG, B. 14, 1878). Bei der Reduktion von Diäthylaminoessigester mit Natrium und Alkohol (GAULT, C. r. 145, 126; Bl. [4] 3, 369). — Schwach riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 161° (L.);  $Kp_{25}$ : 75° (G.). Mischbar mit Wasser (L.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 140–150° Diäthyl- $[\beta$ -jod-äthyl]-amin (L., B. 15, 1147), beim Erhitzen auf 200° Diäthyl-vinyl-amin (L., B. 15, 1149).

Diäthylmalonsäure-bis- $[\beta$ -diäthylamino-äthylester]  $C_{18}H_{35}O_6N_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(=O)C(C_2H_5)_2]$ . B. Aus Diäthylmalonylchlorid und Diäthyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin unter Kühlung (EINHORN, A. 359, 185). — Gelbes Öl. Im Vakuum nicht destillierbar. — Citronensäures Salz  $C_9H_{15}O_8N_4 + 2C_2H_5O$ . Krystalle (aus Alkohol + Aceton).

Triäthyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd  $C_9H_{21}ON = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol mit Triäthylamin auf 100° (WURTZ, A. Spl. 7, 88). Neben Triäthylamin bei der Reduktion von Triäthyl-äthylammoniumchlorid (S. 309) mit Natriumamalgam in sehr verd. Schwefelsäure (STORMEER, PRALL, B. 30, 1509). — Salze  $C_9H_{21}ON \cdot Cl$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.). —  $C_9H_{21}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen (aus Wasser). —  $2C_9H_{21}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Glänzende orangefarbene Täfelchen. F: 212–216° (Zers.). Löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (Str., P.).

$\beta$ -Propylamino-äthylalkohol, Propyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Propylamin und Äthylenoxyd in Wasser bei 9° (MATTHES, A. 315, 110). — Ölige, stark basische Flüssigkeit.  $Kp_{748}$ : 182° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9006.  $n_D^{20}$ : 1,4428. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zieht aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystallmasse. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $C_6H_{13}ON + HCl + AuCl_3$ . Tafeln (aus Wasser). F: 85°.

$\beta$ -Dipropylamino-äthylalkohol, Dipropyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_8H_{17}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Dipropylamin und Äthylenoxyd in Wasser bei 9° (MATTHES, A. 316, 312). — Leicht bewegliches, stechend ammoniakalisch riechendes Öl.  $Kp_{748}$ : 195–196° (korr.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf, sowie beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.  $D_4^{20}$ : 0,8576. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther.  $n_D^{20}$ : 1,4402. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

$\beta$ -Isopropylamino-äthylalkohol, Isopropyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Isopropylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 117). — Öl von eigentümlichem Geruch. Die Dämpfe rauchen an der Luft.  $Kp_{741}$ : 171° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8970. In jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol und Äther löslich.  $n_D^{20}$ : 1,4395. Zieht begierig Wasser und Kohlensäure an. Zerstört Kork und greift die Epidermis an. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystallmasse. — Pikrat

s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Schmilzt bei ca.  $85^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**$\beta$ -Butylamino-äthylalkohol**, Butyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Butylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 112). — Öl.  $Kp_{760}$ :  $199-200^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8907. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.  $n_D^{20}$ : 1,4437. — Hydrochlorid. Krystallinische hygroskopische Masse. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

**$\beta$ -Isobutylamino-äthylalkohol**, Isobutyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Isobutylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 119). — Durchdringend riechendes Öl.  $Kp_{760}$ :  $190^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8818. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.  $n_D^{20}$ : 1,4402. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

**$\beta$ -Diisobutylamino-äthylalkohol**, Diisobutyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_{10}H_{23}ON = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Diisobutylamin und Äthylenoxyd in Wasser bei  $9^\circ$  (MATTHES, A. 316, 313). — Durchdringend riechendes Öl.  $Kp_{760}$ :  $213-214^\circ$  (korr.). Verflüchtigt sich etwas beim Stehen an der Luft.  $D_4^{20}$ : 0,8407. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin.  $n_D^{20}$ : 1,4355. Nimmt aus der Luft Wasser und Kohlensäure auf. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $C_{10}H_{23}ON + HCl + AuCl_3$ . Hellgelbe rhombenförmige Krystalle. F:  $86-88^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol.

**$\beta$ -Isoamylamino-äthylalkohol**, Isoamyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_7H_{17}ON = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Isoamylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 120). — Amylalkoholartig riechendes Öl.  $Kp_{760}$ :  $209-210^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8822. In jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol und Äther löslich.  $n_D^{20}$ : 1,4447. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystallmasse. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

**$\beta$ -Diisoamylamino-äthylalkohol**, Diisoamyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_{11}H_{27}ON = (C_5H_{11})_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Diisoamylamin und Äthylenoxyd bei  $150^\circ$  (MATTHES, A. 316, 315). — Öl.  $Kp_{760}$ :  $247-248^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8492. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform.  $n_D^{20}$ : 1,4435. Wenig flüchtig bei Zimmertemperatur. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

**$\beta$ -Hexylamino-äthylalkohol**, Hexyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_8H_{19}ON = C_6H_{13} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Hexylamin ( $Kp$ :  $119^\circ$ ) und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 114). — Stark riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ :  $231^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8829. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.  $n_D^{20}$ : 1,4472. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

**$\beta$ -n-Heptylamino-äthylalkohol**, n-Heptyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_9H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus n-Heptylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 115). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmilzt bei etwa  $35^\circ$ .  $Kp_{760}$ :  $250-253^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8819. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.  $n_D^{20}$ : 1,4510. — Hydrochlorid. Hygroskopische Masse. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

**$\beta$ -Diallylamino-äthylalkohol**, Diallyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_8H_{16}ON = (CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Diallylamin und  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol (LADENBURG, B. 14, 1879). — Flüssig.  $Kp$ :  $197^\circ$ . Schwer löslich in Wasser. Das Platin- und Golddoppelsalz sind leicht löslich in Wasser.

**Diäthylol-amin**, Bis- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amin,  $\beta,\beta$ -Dioxy-diäthylamin  $C_4H_{11}O_2N = HN(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Bei der Einw. von Ammoniak auf Äthylenoxyd (WURTZ, A. 121, 227) oder auf  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol (W., A. 121, 228). Beim Digerieren von bromwasserstoffsäurem  $\beta,\beta'$ -Dibrom-diäthylamin mit  $AgNO_3$ -Lösung (GABRIEL, ESCHENBACH, B. 30, 812). — Darst. Vgl.  $\beta$ -Amino-äthylalkohol, S. 275. — Prismen, die an feuchter Luft sofort zerfließen; die Dämpfe rauchen stark an feuchter Luft; F:  $28^\circ$ ;  $Kp_{760}$ :  $270^\circ$  (korr.);  $Kp_{150}$ :  $217-218^\circ$  (korr.); mit Wasserdampf nicht flüchtig;  $D_4^{20}$ : 1,0966; mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar; wird aus der konz. wäBr. Lösung durch Kaliumhydroxyd nicht abgeschieden; sehr wenig löslich in Ligroin, Benzol und Äther, leichter in Chloroform (KNORR, B. 30, 916).  $n_D^{20}$ : 1,4750;  $n_D^{25}$ : 1,4776;  $n_D^{30}$ : 1,4887 (K., B. 30, 1492). Ist eine starke einsäurige Base und wirkt in wäBr. Lösung ätzend (K., B. 30, 916). — Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf  $160-170^\circ$  entsteht Morphin (Syst. No. 4190) (KNORR, A. 301, 1). —  $C_4H_{11}O_2N + HNO_3$ . Spitzte Rhomben (aus absol. Alkohol). F:  $69^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol; unlöslich in Äther (G., E.). — Pikrat s. bei Pikrin

säure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln. F: ca.  $122^\circ$  (K., B. 30, 916),  $119-120^\circ$  (G., E.). —  $2C_6H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$  (WURTZ, A. 121, 227). Prismen mit sechseitigem Umriß; zersetzt sich unscharf bei  $145^\circ$  (K., B. 30, 921). Beiderseits zugespitzte Nadeln; F:  $160-161^\circ$  (Zers.) (G., E.).

Methyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol mit überschüssiger Methylaminlösung auf  $100^\circ$  (MORLEY, B. 13, 222). Aus Methyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin und  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol in Wasser bei  $120^\circ$  (KNORR, B. 22, 2088). Durch Vermischen von Äthylenoxyd mit konz. Methylaminlösung unter starker Kühlung, neben Methyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (KNORR, MATTHES, B. 31, 1071). — Dicks, schwach riechendes Öl. Raucht stark an der Luft.  $Kp_{760}$ :  $246^\circ-248^\circ$  (korr.) (K., MA.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (K., B. 22, 2089).  $D_4^{20}$ : 1,0377; mischbar mit Wasser und Alkohol; sehr wenig löslich in Äther;  $n_D^{20}$ : 1,4678; zieht  $CO_2$  und Wasser an (K., MA.). —  $HgCl_2$  fällt aus der wäbr. Lösung einen weißen, schon bei geringem Erwärmen ziegelroten, Phosphormolybdänsäure einen gelben, Tanninlösung einen weißen und Kaliumwismutjodid einen orangefarbenen krystallinischen Niederschlag, der noch in der Verdünnung 1:10000 sichtbar ist (K., MA.). Greift Metalle und die Haut stark an (K., MA.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $160^\circ$  (K., B. 22, 2090) oder mit 70%iger Schwefelsäure auf  $160^\circ$  entsteht N-Methyl-morpholin (Syst. No. 4190) (K., A. 301, 10). —  $C_6H_{11}O_2N + HCl$ . Sehr hygroskopische Krystallmasse (K., MA.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. —  $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Schief abgeschnittene Prismen (aus Wasser). F:  $101-102^\circ$  (K., MA.). —  $2C_6H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$  (Mo., B. 18, 223). Prismen. Sintert bei  $145^\circ$ ; zersetzt sich bei  $148-150^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (K., MA.).

Dimethyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd  $C_6H_{11}O_2N = (CH_3)_2N(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Das Chlorid entsteht aus  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol und Dimethylaminlösung bei  $100^\circ$  (MORLEY, B. 13, 223). Das Chlorid entsteht aus  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol und Dimethyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (KNORR, B. 22, 2089). Das Jodid entsteht aus Methyljodid und Methyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (K., B. 22, 2089). — Die aus dem Chlorid durch feuchtes Silberoxyd gewonnene freie Base zerfällt beim Eindampfen ihrer wäbr. Lösung unter Bildung von Acetaldehyd und Dimethyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (K.). — Salze.  $C_6H_{11}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Blättchen. F:  $233^\circ$  (K.). —  $2C_6H_{11}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$ . Gelbe Krystalle. F:  $217-218^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (K.).

Äthyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_6H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Durch Vermischen von Äthylenoxyd mit konz. Äthylaminlösung unter starker Kühlung, neben Äthyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (KNORR, SCHMIDT, B. 31, 1074). — Gelbliches Öl. Raucht stark an der Luft.  $Kp_{760}$ :  $251-252^\circ$  (korr.); mit Wasserdampf nicht flüchtig;  $D_4^{20}$ : 1,0135; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther;  $n_D^{20}$ : 1,4663 (K., S.). Zieht begierig Wasser und  $CO_2$  an (K., S.). — Greift die Haut und Metalle stark an (K., S.).  $HgCl_2$  gibt in der wäbr. Lösung eine weiße, in der Wärme rotbraune, Phosphormolybdänsäure eine gelbliche krystallinische, Kaliumcadmiumjodid und Tannin weiße Fällungen, während Kaliumwismutjodid noch in der Verdünnung von 1:1000 einen orangefarbenen Niederschlag bewirkt und aus der salpetersauren Lösung der Base ein ziegelrotes Pulver vom Schmelzpunkt  $154-156^\circ$  ausscheidet (K., S.). Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf  $160^\circ$  entsteht N-Äthyl-morpholin (Syst. No. 4190) (K., A. 301, 14). — Hydrochlorid. Eisblumenartige Blättchen (aus sehr konz. Lösung), die an der Luft zerfließen (K., S.). — Pikrats. Syst. No. 523. —  $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Hellorangefarbene Prismen. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei  $81^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser (K., S.). —  $2C_6H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangefarbene flache Prismen oder radialfaserige seidenglanzende Nadelchen (aus konz. wäbr. Lösung). Schmilzt wasserhaltig bei  $49-50^\circ$ , wasserfrei bei  $108-110^\circ$ . Sehr hygroskopisch (K., S.).

Diäthyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-ammoniumjodid  $C_6H_{11}O_2NI = (C_2H_5)_2NI(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus Äthyljodid und Äthyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin (KNORR, SCHMIDT, B. 31, 1076). — Schuppen. F:  $212-214^\circ$ .

Propyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus Propylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 127). — Dickflüssiges, eigentümlich riechendes Öl. Seine Dämpfe rauchen stark an der Luft.  $Kp_{760}$ :  $262-264^\circ$  (korr.);  $Kp_{155}$ :  $202-204^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9854. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Wasser.  $n_D^{20}$ : 1,4624. Zieht an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an. Greift Kork und Epidermis an. — Pikrats. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

Isopropyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_6H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus Isopropylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 132). — Öl.  $Kp_{760}$ :  $261^\circ$  (korr.) (geringe Zers.);  $Kp_{155}$ :  $200^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9859. Mit Wasser,

Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar.  $n_D^{20}$ : 1,4620. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

Butyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_8H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus Butylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 128). — Flüssig.  $Kp_{741}$ : 273–275° (korr.) (geringe Zers.);  $Kp_{150}$ : 214° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9681. Mischt sich mit Wasser, Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis.  $n_D^{20}$ : 1,4620. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

Isobutyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_8H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus Isobutylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 133). — Öl.  $Kp_{741}$ : 264–265° (korr.) (geringe Zers.).  $Kp_{150}$ : 202–204°.  $D_4^{20}$ : 0,9534. In jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin löslich.  $n_D^{20}$ : 1,4561. Zieht nur schwach aus der Luft Wasser und  $CO_2$  an. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

Isoamyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_9H_{21}O_2N = C_5H_{11} \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus Isoamylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 136). — Öl.  $Kp_{741}$ : 278–281° (korr.) (geringe Zers.);  $Kp_{150}$ : 216–219° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9516. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.  $n_D^{20}$ : 1,4598. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

Hexyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_{10}H_{23}O_2N = C_6H_{13} \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus Hexylamin (Kp: 119°) und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 129). — Unangenehm riechendes Öl.  $Kp_{741}$ : 295–300° (korr.) (geringe Zers.);  $Kp_{150}$ : 230–235° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9472. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.  $n_D^{20}$ : 1,4630. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

n-Heptyl-bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin  $C_{11}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus n-Heptylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, A. 315, 131). — Dickflüssiges, unangenehm riechendes Öl.  $Kp_{741}$ : 310–320° (korr.) (geringe Zers.);  $Kp_{150}$ : 240–250° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9301. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln.  $n_D^{20}$ : 1,4620. Nimmt aus der Luft Kohlensäure und Wasser (?) auf.

Triäthylol-amin, Tris-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-amin,  $\beta, \beta', \beta''$ -Trioxy-triäthylamin  $C_6H_{15}O_3N = N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3$ . B. Bei der Einw. von Ammoniak auf  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol (CHANDEL, C. r. 126, 314). Aus Äthylenoxyd und Ammoniak (WURTZ, A. 121, 227). — Darst. Vgl.  $\beta$ -Amino-äthylalkohol S. 275. — Zähflüssiges Öl, das sich an der Luft dunkel färbt.  $Kp_{150}$ : 277–279°; ist mit Wasserdampf nicht flüchtig;  $D_4^{20}$ : 1,1242; mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar; löslich in Chloroform, schwer in Ligroin, Benzol und Äther (KNORR, B. 30, 918).  $n_D^{20}$ : 1,4824;  $n_D^{25}$ : 1,4852;  $n_D^{30}$ : 1,4869 (K., B. 30, 1492). Starke einsäurige Base, die an der Luft Kohlensäure und Wasser anzieht (K., B. 30, 919). Wird aus seiner wäBr. Lösung durch KOH als Kaliumsalz (feine Nadeln) abgeschieden (K., B. 30, 919). — Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure entsteht N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-morpholin (Syst. No. 4190) (K., A. 301, 9). Einw. von Äthylenoxyd: WURTZ, A. 121, 231. —  $C_6H_{15}O_3N + HCl$ . Derbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 177°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (K., B. 30, 919). —  $C_6H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3 + H_2O$ . Vierseitige Blättchen. Schmilzt wasserfrei bei 77–78° (K., B. 30, 920). —  $2C_6H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Säulen (aus Alkohol). F: 118° bis 119° (K., B. 30, 920).

Tetraäthylol-ammoniumhydroxyd, Tetrakis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd  $C_8H_{21}O_4N = HO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_4$ . B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Triäthylol-amin mit  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol (WURTZ, A. 121, 229). — Chloroplatinat  $2C_8H_{21}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$ . Dunkelgoldgelbe Blättchen.

Acetylaceton-Derivat des  $\beta$ -Oxy-äthylamins  $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $\begin{matrix} CH_3-O \\ | \\ CH_2-NH \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , s. Syst. No. 4271.

Acetylaceton-mono-[ $\beta$ -äthoxy-äthylimid]  $C_9H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Acetylaceton und  $\beta$ -Amino-diäthyläther (KNORR, G. MEYER, B. 36, 3132). — Obstartig riechendes Öl.  $Kp_{741}$ : 254° (korr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol; unlöslich in Wasser.

N,N'-Bis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-oxamid  $C_8H_{17}O_4N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Oxalester und  $\beta$ -Oxy-äthylamin (KNORR, RÖSSLER, B. 36, 1279). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167–168°. Leicht löslich in Wasser, Eisessig, heißem Alkohol schwer in Chloroform, Benzol, Ligroin; unlöslich in Äther.

**Kohlensäure-methylester-[ $\beta$ -oxy-äthylamid], N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-carbamidsäure-methylester, N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-urethylan**  $C_4H_9O_3N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy-äthylamin und Chlorameisensäuremethylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (FRANCHIMONT, LUBLIN, R. 21, 46). — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation, auch unter vermindertem Druck, in  $\mu$ -Oxo-oxazolidin  $\begin{matrix} CH_2 \cdot NH \\ | \\ CH_3 - O \end{matrix} \rangle CO$  (Syst. No. 4271) und Methylalkohol.

**N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-carbamidsäure-äthylester, N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-urethan**  $C_6H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy-äthylamin und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (FRANCHIMONT, LUBLIN, R. 21, 48). — Flüssig.  $Kp_{12}$ :  $152^\circ$ ;  $Kp_{16}$ :  $163^\circ$ . Zersetzt sich nicht bei  $180^\circ$ .

**N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-harnstoff**  $C_5H_{11}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus salzsau-  
 rem  $\beta$ -Oxy-äthylamin und Kaliumcyanat (FRANCHIMONT, R. 13, 488). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $95^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Alkohol, sonst schwer löslich. — Das Diacetylderivat schmilzt bei  $102^\circ$ , das Benzoylderivat bei  $129^\circ$ .

**N-[ $\beta$ -Äthoxy-äthyl]-harnstoff**  $C_6H_{13}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Eindampfen einer konz. wäßr. Lösung von salzsau-  
 rem  $\beta$ -Amino-diäthyläther und Kaliumcyanat (KNORR, G. MEYER, B. 38, 3131). — Krystalle. Sintert bei  $53^\circ$ . Ist bei  $56^\circ$  geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther.

**Acetessigester-Derivat des  $\beta$ -Oxy-äthylamins**  $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C(=O) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy-äthylamin und Acetessigester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (FRANCHIMONT, LUBLIN, R. 21, 46). — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation, auch unter vermindertem Druck, in  $\mu$ -Oxo-oxazolidin  $\begin{matrix} CH_2 - O \\ | \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} \rangle C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. Syst. No. 4303.

**N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-äthylendiamin**  $C_4H_{12}ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 2,5 g Äthylenoxyd und 17 g Äthylendiamin in 100 ccm Wasser unter Kühlung (KNORR, BROWNSDON, B. 35, 4470). — Ammoniakalisch riechendes Öl.  $Kp_{755}$ :  $238 - 240^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther. Zieht aus der Luft Wasser und Kohlensäure an. —  $C_4H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Würfel. Zersetzt sich bei  $249^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**N,N,N',N'-Tetrakis-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-äthylendiamin**  $C_{10}H_{24}O_4N_2 = (HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . B. Aus 4,4 g Äthylendiaminhydrat in 40 ccm Wasser mit 13 g Äthylenoxyd (KNORR, BROWNSDON, B. 35, 4471). — Dickflüssiges Öl von schwachem Geruch. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther. Absorbiert Wasser und Kohlensäure. Wird von Schwefelsäure bei  $160 - 170^\circ$  in Äthylen-di-morpholin (Syst. No. 4190) übergeführt. —  $C_{10}H_{24}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Zersetzt sich bei  $196^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

**N-Nitro-N-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-harnstoff**  $C_5H_9O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Man sättigt eine Lösung von N-Nitro- $\mu$ -oxo-oxazolidin  $\begin{matrix} H_2C \cdot N(NO_2) \\ | \\ H_2C - O \end{matrix} \rangle CO$  (Syst. No. 4271)

in Benzol mit trockenem Ammoniak und kocht den erhaltenen Niederschlag mit absol. Alkohol (FRANCHIMONT, LUBLIN, R. 21, 52). — Plättchen (aus Benzol). F:  $86^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol. Gibt mit Mercurinitrat einen weißen Niederschlag. Läßt sich mit Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein titrieren und sättigt genau 1 Mol. KOH. — Zerfällt beim Kochen mit Baryt unter Bildung von  $NH_3$  und  $CO_2$ .

**2-Amino-äthanthiol-(1),  $\beta$ -Amino-äthylmercaptan,  $\beta$ -Mercapto-äthylamin**  $C_2H_5NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 7-stdg. Kochen von 1 g N-[ $\beta$ -Mercapto-äthyl]-phthalimid  $C_8H_8O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$  mit 10 ccm konz. Salzsäure (GABRIEL, B. 22, 1138; 24, 1112). Das Hydrochlorid entsteht durch 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von  $\mu$ -Mercapto-thiazolin (Syst. No. 4271) mit rauchender Salzsäure auf  $155^\circ$  (GABRIEL, LEUPOLD, B. 31, 2837). — Hydrochlorid  $C_2H_5NS + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). F:  $70 - 72^\circ$ ; leicht löslich in Wasser und Alkohol (G., B. 22, 1139).

**Methyl-[ $\beta$ -amino-äthyl]-sulfon,  $\beta$ -[Methylsulfon]-äthylamin**  $C_4H_9O_2NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot CH_3$ . B. Entsteht neben  $\beta,\beta'$ -Bis-methylsulfon-diäthylamin (S. 287) beim Eindampfen von Methyl- $\beta$ -chloräthyl-sulfon (Bd. I, S. 348-349) mit überschüssigem

Ammoniak; man k6st den R6ckstand in m6glichst wenig Wasser, filtriert, f6llt durch absol. Alkohol das Hydrochlorid der Imidbase aus, engt das Filtrat davon ein, filtriert vom auskrystallisierten Salmiak ab und f6llt durch absol. Alkohol salzsaures Methylsulfon-6thylamin aus (WALTER, B. 27, 3047). —  $2C_2H_5O_2NS + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Tafeln. F: 220–221° (Aufsch6umen). Sehr leicht l6slich in Wasser, weniger in Alkohol.

Methylen6ther des  $\beta$ -Amino-6thylmercaptans, Methandithiol-bis- $[\beta$ -amino-6thyl-6ther], Methylen-bis- $[\beta$ -amino-6thyl-sulfid]  $C_6H_{11}N_2S_2 = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)_2$ . B. Bei 5-stdg. Erhitzen von 4 g Formaldehyd-bis- $[\beta$ -phthalimido-6thyl]-mercaptal mit 40 g Salzs6ure (D: 1,19) auf 180° (MICHELS, B. 25, 3055). — Hydrochlorid  $C_6H_{11}N_2S_2 + 2HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 186–187°.

$\beta$ , $\beta$ -Bis- $[\beta$ -amino-6thylsulfon]-propan, Bis- $[\beta$ -amino-6thylsulfon]-dimethyl-methan, Diaminosulfonal  $C_7H_{15}O_4N_2S_2 = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2) \cdot C(CH_3)_2$ . B. Durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g Diphthalimidossulfonal mit je 50 ccm rauchender Salzs6ure und Eisessig auf 150° (MANASSE, B. 35, 1373). — Nadeln (aus Benzol). F: 84–86°. Leicht l6slich. —  $C_7H_{15}O_4N_2S_2 + 2HCl$ . Krystalle (aus Alkohol + etwas Wasser). Br6unt sich bei ca. 227°. Ist bei 233° v6llig zersetzt. Leicht l6slich in Wasser; unl6slich in absol. Alkohol. —  $C_7H_{15}O_4N_2S_2 + 2HCl + 2AuCl_3$ . Bl6ttchen. Zersetzt sich bei 223–224°. Schwer l6slich. —  $C_7H_{15}O_4N_2S_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 248–250°. Schwer l6slich.

Bis- $[\beta$ -amino-6thyl]-sulfid,  $\beta$ , $\beta'$ -Diamino-di6thylsulfid, „Thio6thylamin“  $C_4H_{11}N_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$ . B. Beim Erhitzen von Bis- $[\beta$ -phthalimido-6thyl]-sulfid mit Salzs6ure im geschlossenen Rohr auf 180–200° (GABRIEL, B. 24, 1114). Beim Kochen von Bis- $[\beta$ -phthalimido-6thyl]-sulfoxyd mit 20%iger Salzs6ure (G., B. 24, 3100). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in 6thylenimin (Syst. No. 3035) (GABRIEL, ESCHENBACH, B. 30, 2497). — Stark alkalisch reagierende Fl6ssigkeit.  $Kp_{760}$ : 231–233° (G., B. 24, 1114). Mit Wasser mischbar (G., B. 24, 1114). —  $C_4H_{11}N_2S + 2HCl$ . Krusten oder Nadeln. F: 131°. Au6erst l6slich in Wasser (G., B. 24, 1114). — Pikrat s. bei Pikrins6ure, Syst. No. 523. —  $C_4H_{11}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln (G., B. 24, 3102).

Bis- $[\beta$ -amino-6thyl]-sulfoxyd,  $\beta$ , $\beta'$ -Diamino-di6thylsulfoxyd  $C_4H_{11}ON_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$ . B. Neben anderen Produkten beim Kochen von 18 g Bis- $[\beta$ -phthalimido-6thyl]-sulfoxyd ( $C_6H_5O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2$ ) $_2SO$  mit 250 ccm 20%iger Salzs6ure (G., B. 24, 1115, 3101). —  $C_4H_{11}ON_2S + 2HCl$ . Nadeln. Sehr leicht l6slich in Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Bis- $[\beta$ -amino-6thyl]-sulfon,  $\beta$ , $\beta'$ -Diamino-di6thylsulfon  $C_4H_{11}O_2N_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$ . B. Beim Kochen von Di6thylsulfon-diphthalamids6ure  $O_2S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$  mit Salzs6ure (GABRIEL, B. 24, 3103). — 6l. —  $C_4H_{11}O_2N_2S + 2HCl$ . Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 223°. Leicht l6slich in Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_4H_{11}O_2N_2S + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote sechseckige Tafeln.

Bis- $[\beta$ -amino-6thyl]-disulfid,  $\beta$ , $\beta'$ -Diamino-di6thyldisulfid  $C_4H_{11}N_2S_2 = [H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S]_2$ . B. Bei der Oxydation von salzsaurem  $\beta$ -Amino-6thylmercaptan mit Jod in Jodkaliuml6sung (GABRIEL, LEUPOLD, B. 31, 2837). Beim Erhitzen der S6ure  $[(HO_2C)^2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)]_2$  mit konz. Salzs6ure im geschlossenen Rohr auf 180° (COBLENTZ, B. 24, 2132). Beim Erhitzen von Bis- $[\beta$ -phthalimido-6thyl]-disulfid mit rauchender Salzs6ure im geschlossenen Rohr auf 190–200° (C., G., B. 24, 1123). Beim Destillieren von Cystin (NEUBERG, ASCHER, C. 1907 II, 1156). — 6l. Zersetzt sich beim Destillieren (C., B. 24, 2133). — Kocht man das salzsaure Salz mit Essigs6ureanhydrid und Natriumacetat und behandelt das sirup6se Reaktionsprodukt mit Phosphorpentachlorid, so erh6lt man  $\mu$ -Methyl-thiazolin (Syst. No. 4191) (G., B. 24, 1117). —  $C_4H_{11}N_2S_2 + 2HCl$ . Nadeln. F: 203° (C., G., B. 24, 1123). — Pikrat s. bei Pikrins6ure, Syst. No. 523.

$\beta$ , $\beta'$ -Bis- $[\text{methylsulfon}]$ -di6thylamin  $C_6H_{15}O_4NS_2 = HN(CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Siehe oben  $\beta$ -Methylsulfon-6thylamin. — Krystalle. Sehr leicht l6slich in Wasser (WALTER, B. 27, 3049). —  $C_6H_{15}O_4NS_2 + HCl$ . N6delchen und silbergl6nzende Bl6ttchen. F: 202–203°. Sehr leicht l6slich in Wasser, unl6slich in kaltem Alkohol. —  $2C_6H_{15}O_4NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln und Prismen. F: 159–160°. Leicht l6slich in Wasser, unl6slich in absol. Alkohol.

$\beta$ , $\beta$ -Bis- $[\beta$ -acetamino-6thylsulfon]-propan, Bis-acetamino-sulfonal  $C_{11}H_{21}O_4N_2S_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2) \cdot C(CH_3)_2$ . S6ulen (aus Alkohol). F: 165°. Sehr leicht l6slich in warmem Wasser, Eisessig, schwerer in Alkohol; unl6slich in 6ther, Ligroin, Benzol (MANASSE, B. 35, 1374).

Bis- $[\beta$ -amino-6thyl]-diselenid,  $\beta$ , $\beta'$ -Diamino-di6thyldiselenid  $C_4H_{11}N_2Se_2 = [H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se]_2$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von 10 g der S6ure  $[(HO_2C)^2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se)]_2$  mit 40 ccm konz. Salzs6ure auf 180° (COBLENTZ, B. 24, 2135). —  $C_4H_{11}N_2Se_2 + 2HCl$ . Krystalle. F: 188°. — Pikrat s. Syst. No. 523.



3. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen  $C_3H_5O$ .1. *Aminoderivate des Propanols-(1)*  $C_3H_5O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**3-Amino-propanol-(1),  $\gamma$ -Amino-propylalkohol,  $\gamma$ -Oxy-propylamin**  $C_3H_5ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei der Reduktion des  $\gamma$ -Nitro-propylalkohols mit Zinn und Salzsäure (HENRY, *B.* 33, 3169). Beim 4-stdg. Erhitzen von *p*-Toluolsulfon-trimethylenimid (Syst. No. 3036) mit 25%iger Schwefelsäure auf 170–180° (HOWARD, MARCKWALD, *B.* 32, 2031). Bei 4–5-stdg. Erhitzen von 10 g [ $\gamma$ -Brom-propyl]-phthalimid  $C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  mit 14 ccm konz. Schwefelsäure und 28 ccm Wasser auf 200° (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2672). —  $Kp_{760}$ : 187–188° (korr.) (H.E.).  $D_{20}^{25}$ : 1,021 (H.E.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_3H_5ON + HCl + AuCl_3$ . Rhombische (Fock, *B.* 21, 2673) Krystalle (G., W.). —  $2C_3H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Blättchen (G., W.). *F*: 199° (Ho., M.).

[ $\gamma$ -Amino-propyl]-schwefelsäure  $C_3H_5O_4NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 4,4 g bromwasserstoffsäurem  $\gamma$ -Brom-propylamin mit einer Lösung von 6,3 g  $Ag_2SO_4$  in 600 ccm Wasser (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 90). — Prismen (aus Wasser). *F*: 221°.

**Äthyl- $[\gamma$ -dimethylamino-propyl]-äther, Dimethyl- $[\gamma$ -äthoxy-propyl]-amin**  $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von Dimethyl- $[\gamma$ -chlor-propyl]-amin mit Natriumäthylat auf 150° (KNORR, ROTR, *B.* 39, 1425). — Ammoniakalisch riechendes Öl.  $Kp_{760}$ : 144° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. —  $C_7H_{17}ON + HCl + AuCl_3$ . Nadeln und Blättchen (aus Wasser). *F*: 70–71°. Leicht löslich in heißem Wasser.

**Trimethyl- $[\gamma$ -oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_3H_7O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei mehrtägigem Kochen von Trimethyl- $[\gamma$ -jod-propyl]-ammoniumjodid mit einer wäbr. Silbernitrat-Lösung (PARTHEIL, *A.* 268, 175). — Salze.  $C_3H_7ONCl \cdot Cl + AuCl_3$ . Goldgelbe Blätter. *F*: 162°. —  $2C_3H_7ONCl + PtCl_4$ . Gelbrote Krystalle. *F*: 195°. Leicht löslich in Wasser.

Mit dem Chlorid vorstehender Verbindung identisch sollte ein Chlorid sein, das aus  $\gamma$ -Chlor-propylalkohol und Trimethylamin erhalten wurde (P., *A.* 268, 184). Das daraus erhaltene Goldsalz  $C_3H_7ONCl \cdot Cl + AuCl_3$  bildet rotgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 180°.

**$\gamma$ -Diäthylamino-propylalkohol, Diäthyl- $[\gamma$ -oxy-propyl]-amin**  $C_7H_{17}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Chlor-propylalkohol und Diäthylamin (BEREND, *B.* 17, 512). Durch Reduktion von  $\beta$ -Diäthylamino-propionsäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (GAULT, *C. r.* 145, 127; *Bl.* [4] 3, 376). — Flüssig.  $Kp_{15}$ : 87°;  $Kp_{760}$ : 97° (G.);  $Kp$ : 189,5° (B.). Leicht löslich in Wasser (B.).

**Trimethyl- $[\beta$ -chlor- $\gamma$ -oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_3H_7O_2NCl = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. E. SCHMIDT, *A.* 337, 44. — *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethylammoniumchlorid und unterchloriger Säure, neben dem Isomeren  $(CH_3)_3NCl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$  (PARTHEIL, *A.* 268, 192). — Salze.  $C_3H_7ONCl \cdot Cl + AuCl_3$ . *F*: 192°. Ziemlich leicht löslich in Wasser (P., *A.* 268, 196). —  $2C_3H_7ONCl \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbrote Tetraeder. Schmilzt bei 225–226° unter Zers. Leicht löslich (P., *A.* 268, 196).

**3-Amino-propanthiol-(1),  $\gamma$ -Amino-propylmercaptan,  $\gamma$ -Mercapto-propylamin**  $C_3H_5NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3–4-stdg. Erhitzen von 10 g [ $\gamma$ -Mercapto-propyl]-phthalimid  $C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$  mit 40 ccm rauchender Salzsäure auf 180–200° (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 89). — Hydrochlorid.  $C_3H_5NS + HCl$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 69°.

**Bis- $[\gamma$ -amino-propyl]-sulfid,  $\gamma,\gamma'$ -Diamino-dipropylsulfid, „Thiopropylamin“**  $C_6H_{15}N_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$ . *B.* Beim Kochen von Bis- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-sulfid mit konz. Salzsäure (LEHMANN, *B.* 27, 2174). — Öl.  $Kp_{760}$ : 247–248°.

**Bis- $[\gamma$ -amino-propyl]-sulfoxyd,  $\gamma,\gamma'$ -Diamino-dipropylsulfoxyd**  $C_6H_{15}ON_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$ . *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 5 g Bis- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-sulfoxyd  $(C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$  mit 70 ccm 20%iger Salzsäure (LEHMANN, *B.* 27, 2175). —  $C_6H_{15}ON_2S + 2HCl$ . Nadeln (aus Alkohol).

**Bis- $[\gamma$ -amino-propyl]-sulfon,  $\gamma,\gamma'$ -Diamino-dipropylsulfon**  $C_6H_{15}O_2N_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$ . *B.* Entsteht neben Phthalsäure beim Kochen der Säure  $(HO_2C)_2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$  mit Salzsäure (LEHMANN, *B.* 27, 2176). —  $C_6H_{15}O_2N_2S + 2HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). *F*: 203–206°. — Pikrat s. Syst. No. 523.

**Bis- $[\gamma$ -amino-propyl]-disulfid,  $\gamma,\gamma'$ -Diamino-dipropyldisulfid**  $C_6H_{15}N_2S_2 = [H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S]_2$ . *B.* Bei 2–3-stdg. Erhitzen der Säure  $[(HO_2C)_2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)]_2$  mit konz. Salzsäure auf 200° (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 90). Bei 3-stdg. Erhitzen von Bis- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-disulfid mit konz. Salzsäure auf 180° (LEHMANN,

B. 27, 2172). —  $C_6H_5N_2S_2 + 2HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 218–219° (G., LA.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Bis- $\gamma$ -amino-propyl-diselenid,  $\gamma,\gamma'$ -Diamino-dipropyldiselenid  $C_6H_{12}N_2Se_2 = [H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se]_2$ . B. Aus der Säure  $[(HO_2C)^2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se)]_2$  durch konz. Salzsäure bei 180° (COBLENTZ, B. 24, 2136). —  $C_6H_{12}N_2Se_2 + 2HCl$ . Krystalle. F: 170°. — Pikrat s. Syst. No. 523.

$\beta,\gamma$ -Bis-[diäthylamino]-propylalkohol  $C_{11}H_{25}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Allylalkoholdichlorid (Bd. I, S. 356) und Diäthylamin (BERARD, B. 17, 511). — Flüssig. Nicht unzersetzt destillierbar. —  $C_{11}H_{25}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

## 2. Aminoderivate des Propanols-(2) $C_3H_7O = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

1-Amino-propanol-(2), Amino-isopropylalkohol,  $\beta$ -Oxy-propylamin  $C_3H_7ON = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von Nitroisopropylalkohol mit Eisen und wäsr. Essigsäure oder glatter mit Zinn und Salzsäure (HENRY, C. 1900 II, 1008; B. 33, 3169; PRETTERS, R. 20, 280). Bei der Reduktion von Isonitrosoacetone durch Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung (STRAUSS, B. 33, 2825). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 160–161° (korr.) (H., B. 33, 3170; P.);  $Kp_{760}$ : 156–158° (St.).  $D_{20}^{25}$ : 0,973 (H., B. 33, 3170; P.). Dampfdichtebestimmungen: P. Leicht löslich in Wasser, anscheinend unter Bildung eines Hydrats; löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther;  $n_D^{20}$ : 1,45 (P.). — Pikrat s. Syst. No. 523.  $2C_3H_7ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. F: 200° (St.), gegen 195° (P.). Sehr wenig löslich in Äther, löslicher in Alkohol, leicht löslich in Wasser (P.).

Aminoisopropyl-acetat,  $\beta$ -Acetoxy-propylamin  $C_5H_{11}O_2N = CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Eindampfen von Dimethyloxazolin  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot O \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} \searrow C \cdot CH_3$  (Syst. No. 4191) mit Salzsäure (URDINCK, B. 32, 976). —  $2C_5H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Schüppchen (aus verd. Alkohol). F: 207–209° (Zers.).

Dimethylamino-isopropylalkohol, Dimethyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin  $C_5H_{13}ON = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Chlorisopropylalkohol (Bd. I, S. 363) und Dimethylaminlösung bei 100° (MORLEY, J. 1880, 523; LADENBURG, B. 14, 2407). — Flüssig.  $Kp$ : 124,5–126,5° (L.). —  $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser (L.).

Trimethyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd  $C_6H_{17}O_2N = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Chlorid entsteht bei mehrstündigem Erwärmen von 20 g Chlorisopropylalkohol mit 37 g 33%iger Trimethylaminlösung auf dem Wasserbade (MORLEY, B. 13, 1805). — Stark alkal. Sirup (M., B. 13, 1806). Zerfällt bei der trocknen Destillation in Trimethylamin und Propylen glykol (Bd. I, S. 472) (M., Soc. 41, 389). — Salze.  $C_6H_{17}ON \cdot Cl$ . Äußerst zerfließliche Krystalle (M., B. 13, 1805). —  $2C_6H_{17}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Federartige Blättchen (aus verd. Alkohol) (M., B. 13, 1805).

Äthylamino-isopropylalkohol, Äthyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin  $C_5H_{13}ON = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erwärmen von 1 Tl. Äthylallylamin mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130–140° (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 533). — Siedet gegen 160°. —  $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Äußerst leicht löslich.

Diäthylamino-isopropylalkohol, Diäthyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin  $C_7H_{17}ON = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von Chlorisopropylalkohol (Bd. I, S. 363) mit wäsr. Diäthylaminlösung auf 100° (LADENBURG, B. 14, 2407). — Flüssig.  $Kp$ : 158–159°. —  $2C_7H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Methyl-diäthyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd  $C_8H_{21}O_2N = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht beim Zusammenbringen von Diäthylamino-isopropylalkohol mit Methyljodid (LADENBURG, B. 15, 1145). —  $2C_8H_{21}ON \cdot Cl + PtCl_4$  (bei 100°). Krystalle.

Propylamino-isopropylalkohol, Propyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin  $C_7H_{15}ON = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_3H_7$ . B. Beim Erhitzen von 1 Tl. Propylallylamin mit  $3\frac{1}{2}$  Tln. konz. Schwefelsäure auf 130–140° (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 532). — Nadeln. F: 30°.  $Kp$ : 174–177°. Zeigt überschmolzen  $D_{20}^{25}$ : 0,9018. —  $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Verwitternde Würzchen (aus Wasser).

Dipropylamino-isopropylalkohol, Dipropyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin  $C_9H_{19}ON = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_3H_7)_2$ . B. Beim Erhitzen von Dipropylallylamin mit konz. Schwefelsäure auf 130–140° (L., P., B. 16, 532). —  $2C_9H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$ .

**Isoamylamino-isopropylalkohol**, Isoamyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin  $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_4H_9$ . *B.* Beim Erhitzen von Isoamylallylamin mit konz. Schwefelsäure auf  $130-140^\circ$  (L., P., B. 18, 533). — Flüssigkeit. Erstarrt im Kältgemisch zu asbestähnlichen Nadeln, die einige Grade über  $0^\circ$  schmelzen. Siedet gegen  $200^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

**Diisoamylamino-isopropylalkohol**, Diisoamyl- $[\beta$ -oxy-propyl]-amin  $C_{12}H_{25}ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_4H_9)_2$ . *B.* Bei 30-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chlorisopropylalkohol mit 1,5 Mol.-Gew. Diisoamylamin im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (LOUISE, A. ch. [6] 13, 435). — Flüssig. Kp:  $242-244^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung bläut Lackmus. —  $2C_{12}H_{25}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol).

**Trimethyl- $[\gamma$ -chlor- $\beta$ -oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_6H_{15}O_2NCl = CH_3Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Chlorid (Sepinchlorid) entsteht aus Trimethylallyl ammoniumchlorid und unterchloriger Säure neben dem isomeren Chlorid  $HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NCl(CH_3)_3$  (S. 288) (PARTHEL, A. 268, 192; E. SCHMIDT, A. 337, 44). Das Chlorid entsteht neben Oxytrimethylen-bis-[trimethylammoniumchlorid] (s. u.) beim Erhitzen von symm. Dichlorisopropylalkohol mit Trimethylamin in absol. Äther (NIEMIŁOWICZ, M. 7, 249) oder in Alkohol im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (E. SCHMIDT, A. 337, 108). — Salze.  $C_6H_{15}ONCl \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F:  $159-162^\circ$  (N.),  $162^\circ$  (P.),  $163^\circ$  (E. SCH.). Leicht löslich in Wasser (N.). —  $2C_6H_{15}ONCl \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Schuppen. F:  $234-235^\circ$  (ZERS.) (P.),  $268^\circ$  (E. SCH.). Kaum löslich in kaltem Wasser (N.).

**1-Amino-propanthiol-(2)**, Amino-isopropylmercaptan,  $\beta$ -Mercapto-propylamin  $C_3H_7NS = CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch 3-stdg. Erhitzen von  $\mu$ -Mercapto- $\beta$ -methyl-thiazolin  $CH_3 \cdot CH = S \cdot C \cdot SH$  (Syst. No. 4271) mit rauchender Salzsäure auf  $150^\circ$  (GABRIEL, LEUFOLD, B. 31, 2838). —  $C_3H_7NS + HCl$ . Tafeln (aus absol. Alkohol). F:  $87-88^\circ$ . — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Bis-[aminoisopropyl]-disulfid**  $C_6H_{14}N_2S_2 = [H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot S]_2$ . *B.* Durch Oxydation von salzsaurem Amino-isopropylmercaptan mit Jodjodkalium (GABRIEL, LEUFOLD, B. 31, 2839). — Aminartig riechende, in Wasser mit alkal. Reaktion leicht lösliche Flüssigkeit. —  $C_6H_{14}N_2S_2 + 2HCl$ . Krystallmehl (aus Alkohol). Sintert von  $200^\circ$  an und schmilzt bei  $213-214^\circ$ . — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**1,3-Diamino-propanol-(2)**, Bis-[aminomethyl]-carbinol, symm. Diamino-isopropylalkohol,  $\beta$ -Oxy-trimethylen-diamin  $C_5H_{12}ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1,3-Dichlor-propanol-(2) und absol.-alkoh. Ammoniak (1–1,5 g  $NH_3$  in 100 ccm der Lösung) bei  $100^\circ$ , neben Glycidamin  $C_3H_7ON$  (Syst. No. 2640) (CLAUS, A. 168, 36). Beim Abdampfen der Säure  $[(HO \cdot C)^2C_2H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2)]_2 \cdot CH \cdot OH$  mit Salzsäure (GÖDECKEMEYER, B. 21, 2690). Beim Erhitzen von Dipthalimidioisopropylalkohol  $[C_6H_4(C_2O)_2N \cdot CH_2]_2 \cdot CH \cdot OH$  mit rauchender Salzsäure oder mit Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf  $200^\circ$  (GABRIEL, B. 22, 224; vgl. GÖ., B. 21, 2690). —  $C_5H_{12}ON_2 + 2HCl$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $184,5^\circ$  (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in absol. Alkohol und Äther (GÖ., B. 21, 2690). —  $C_5H_{12}ON_2 + 2HBr$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen  $200^\circ$  (GA., B. 22, 225). —  $C_5H_{12}ON_2 + 2H_4Fe(CN)_6$ . Grünlichweiße Krystalle. Schwärzt sich gegen  $200^\circ$  (GÖ.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_5H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene rhombische (FOCK, B. 21, 2691) Prismen. Zersetzt sich bei etwa  $240^\circ$  (GÖ.).

**Bis-[dimethylamino-methyl]-carbinol**, symm. Bis-[dimethylamino]-isopropylalkohol  $C_7H_{18}ON_2 = HO \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus symm. Dichlorisopropylalkohol und Dimethylamin im geschlossenen Rohr bei  $60^\circ$  (BEREND, B. 17, 510). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $170-185^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_7H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. Mäßig löslich in Wasser.

**Bis-[dimethylamino]-isopropylalkohol-bis-hydroxymethylat**,  $\beta$ -Oxy-trimethylen-bis-[trimethylammoniumhydroxyd]  $C_9H_{20}O_2N_4 = HO \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH]_2$ . *B.* Das Chlorid (Aposepinchlorid) entsteht neben Trimethyl- $[\gamma$ -chlor- $\beta$ -oxy-propyl]-ammoniumchlorid (s. o.) beim Erhitzen von symm. Dichlorisopropylalkohol mit Trimethylamin in absol. Äther im Rohr auf  $100^\circ$  (NIEMIŁOWICZ, M. 7, 252). Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von symm. Dichlorisopropylalkohol oder von  $\beta$ - $\gamma$ -Dichlor-propylalkohol oder von Epichlorhydrin mit Trimethylamin in Alkohol auf  $100^\circ$  (E. SCHMIDT, A. 337, 107, 112, 116). Das Bromid entsteht bei der Einw. von  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrom-propylalkohol auf Trimethylamin in Alkohol (E. SCHM., A. 337, 110). — Salze.  $C_9H_{20}ON_4Cl_2$ . Nadeln (aus absol. Alkohol) (E. SCHM., A. 337, 108). —  $C_9H_{20}ON_4Cl_2 + 2AuCl_3$ . Schwefelgelbes Krystallpulver. Beginnt

bei 230°, sich zu schwärzen (E. SCHM.). Zersetzt sich bei 243° (E. SCHM.). Schwer löslich in Wasser und in verd. Salzsäure (N.). —  $C_4H_9ON_2Cl_2 + PtCl_4$ . Gelbrote Tafeln oder Nadeln. F: 266°; schwer löslich in Wasser (E. SCHM.). Löslich in konz. Salzsäure (N.).

Bis-[diäthylamino-methyl]-carbinol, symm. Bis-[diäthylamino]-isopropylalkohol  $C_{12}H_{25}ON_2 = HO \cdot CH(CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2)_2$ . B. Aus symm. Dichlorisopropylalkohol und Diäthylamin bei 100° (BEREND, B. 17, 511). Beim Vermischen gleicher Vol. Epichlorhydrin und Diäthylamin unter Kühlung (REBOUL, Bl. [2] 42, 261). — Flüssig. Kp: 234,5° (B.), 236° bis 238° (R.). Nimmt bei 100° 2 Mol. Äthyljodid auf (R.). —  $C_{12}H_{25}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3$ . Nadeln (aus Wasser). —  $C_{12}H_{25}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung  $C_6H_{13}O_2N_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$  (?) („Chlorhydrinimid“). B. Aus 10 g symm. Dichlorisopropylalkohol und 80 cem 4%igem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 105° (CLAUS, A. 168, 30). — Amorph. In Wasser, Alkohol, Äther und konz. Säuren völlig unlöslich (C., A. 168, 32). Quillt beim Kochen mit Wasser zu einer voluminösen Gallerte auf (C., A. 168, 31). Verhalten bei der trocknen Destillation: C., B. 8, 244. Wird beim Kochen mit konz. Säuren oder mit Kalilauge nicht verändert (C., A. 168, 32).

### 3. Aminoderivate von Propanolen, bei welchen es unbestimmt ist, ob sie vom Propanol-(1) oder Propanol-(2) abzuleiten sind.

3-Chlor-2-amino-propanol-(1) oder 3-Chlor-1-amino-propanol-(2)  $C_3H_7ONCl = CH_2Cl \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Erwärmen der aus Acetessigester, Epichlorhydrin und Ammoniak entstehenden Verbindung  $C_3H_7O_2NCl$  (s. u.) mit alkoh. Oxalsäure oder mit verd. Salzsäure (R. SCHIFF, G. 21 II, 4). — Das freie Amin ist sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_3H_7ONCl + HCl$ . Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat  $2C_3H_7ONCl + C_2H_2O_4$ . Krystalle. F: 183–184° (Zers.).

Tris-[chlor-oxy-propyl]-amin  $C_9H_{19}O_3NCl_3 = [(CH_2Cl)(HO \cdot CH_2)CH]_3N$  oder  $[CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_3N$ . B. Man sättigt Epichlorhydrin mit Ammoniak, läßt die erhaltene Flüssigkeit in einem mit Ammoniak gefüllten Kolben stehen und wiederholt letztere Operation unter Erneuerung des Ammoniaks und gelegentlicher Kühlung mehrere Male (FAUCONNIER, C. r. 107, 116; B. 21 Ref., 646). — Oktaeder mit abgestumpften Ecken. F: 92–93°. —  $C_9H_{19}O_3NCl_3 + HCl$ . Warzen. F: 173°.

Verbindung  $C_8H_{17}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CH[N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man läßt ein Gemisch äquimolekularer Mengen Acetessigsäureäthylester und Epichlorhydrin mit überschüssigem alkoh. Ammoniak einige Stunden stehen (R. SCHIFF, G. 21 II, 2). — Nadeln. F: 95°. Ziemlich löslich in absol. Alkohol, weniger in Äther, sehr schwer in Wasser. Löslich in Säuren. — Wird durch Erwärmen mit Säuren in Acetessigester und Chloraminopropanol (s. o.) zerlegt.

Trimethyl-[jod-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd  $C_6H_{15}O_2NI = CH_3I \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$  oder  $HO \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Trimethyl-[β,γ-dioxy-propyl]-ammoniumchlorid  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3$  mit konz. Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 100° (E. SCHMIDT, A. 337, 105). — Salze.  $C_6H_{15}OIN \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbbraune Blättchen. F: 101°. —  $2C_6H_{15}OIN \cdot Cl + PtCl_4$ . Rotbraune Nadeln. Schwärzt sich bei 176°. Schmilzt bei 194° (Zers.).

## 4. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_4H_{10}O$ .

### 1. Aminoderivate des Butanols-(1) $C_4H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

2-Amino-butanol-(1), β-Amino-butylalkohol  $C_4H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. In geringer Menge aus dem 2-Nitro-butanol-(1) mittels Aluminiumamalgams in Gegenwart von Wasser (STRANON, C. 1902 I, 717). — Flüssig. Kp: 172–174°. — Oxalat.  $2C_4H_{11}ON + C_2H_2O_4$ . Amorph. F: 176°.

4-Amino-butanol-(1), δ-Amino-butylalkohol, δ-Oxy-butylamin  $C_4H_{11}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von γ-Oxy-butyronitril in absol. alkoh. Lösung mittels Natriums (HENRY, C. 1900 II, 1008; B. 33, 3170). — Flüssig. Kp<sub>24</sub>: 125°; Kp<sub>760</sub>: 148°; Kp<sub>760</sub>: 206°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,967. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich in Wasser unter Hydratbildung. Zieht an der Luft Wasser und CO<sub>2</sub> an.

Methyl-[δ-amino-butyl]-äther, δ-Methoxy-butylamin  $C_5H_{13}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von γ-Methoxy-butyronitril mit Methylalkohol und Natrium (SCHLONK, B. 32, 948). — Wasserhelles Öl von penetrantem schweißartigem Geruch, das an der Luft unter Anziehung von Wasser und CO<sub>2</sub> erstarrt. Kp: 142–145°.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Bildet mit Säuren Nebel. — Hydrochlorid. Äußerst hygroskopische, krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol. —  $2 C_4 H_{11} ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Blättchen, die sich von ca.  $175^\circ$  ab zersetzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Äthyl- $[\beta$ -amino-butyl]-äther,  $\beta$ -Äthoxy-butylamin  $C_6 H_{15} ON = H_2 N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2 H_5$ . B. Bei der Reduktion von  $\gamma$ -Äthoxy-butyronitril mit Alkohol und Natrium (HENRY, C. 1907 II, 1688). — Flüssig.  $Kp_{760}$ :  $153-154^\circ$ .  $D_{20}^{20}$ : 0,864. Löslich in Wasser.  $n_D^{20}$ : 1,42751.

## 2. Aminoderivate des Butanols-(2) $C_4 H_{10} O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

1-Amino-butanol-(2), Aminomethyl-äthyl-carbinol,  $\beta$ -Oxy-butylamin  $C_4 H_{11} ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion des 1-Nitro-butanols-(2) in alkoh.-wäbr. Lösung mit Aluminiumamalgam (Ausbeute bis 55%) (TORDOIR, C. 1902 I, 716). Durch Reduktion des salzsauren Aminomethyl-äthyl-ketons mit Natriumamalgam in saurer Lösung (KOLSHORN, B. 37, 2479). — Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ :  $168,5-170^\circ$  (K.);  $Kp_{760}$ :  $172^\circ$  (T.).  $D_{17}^{17}$ : 0,927 (T.). Leicht löslich in Wasser unter Bildung eines Hydrates (T.).  $n_D^{20}$ : 1,4772 (T.). — Neutrales Oxalat. Amorph. F:  $193^\circ$  (T.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

$\beta$ -Äthoxy-butylamin  $C_6 H_{15} ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben Bis- $[\beta$ -äthoxy-butyl]-amin (s. u.) bei 3-stdg. Erhitzen von 15 g  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthoxy-butan (Bd. I, S. 372) mit 75 ccm einer bei  $15^\circ$  gesättigten alkoh. Ammoniak-Lösung auf  $140^\circ$  (BOOKMAN, B. 28, 3112); man trennt durch fraktionierte Destillation. — Flüssigkeit. Kp:  $139^\circ$  bis  $141^\circ$ .  $D_{16}^{16}$ : 0,8505. Etwas löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure entsteht  $\beta$ -Chlor-butylamin (S. 159). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Bis- $[\beta$ -äthoxy-butyl]-amin  $C_{12} H_{27} O_2 N = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5) \cdot CH_2]_2 NH$ . B. Entsteht neben  $\beta$ -Äthoxy-butylamin (s. o.) beim Erhitzen von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthoxy-butan mit alkoh. Ammoniak (BOOKMAN, B. 28, 3117). — Flüssigkeit. Kp:  $230^\circ$ .  $D_{16}^{16}$ : 0,87. — Mit Bromwasserstoffsäure entsteht ein Prod., das beim Destillieren mit konz. Kalilauge Dicrotylamin (?; vgl. S. 221) liefert. —  $C_{12} H_{27} O_2 N + HCl + AuCl_3$ . Orangegelbe Nadeln. F:  $113^\circ$ . — Pikrat s. Syst. No. 523.

N.N'-Bis- $[\beta$ -oxy-butyl]-oxamid  $C_{10} H_{20} O_4 N_2 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO -]_2$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy-butylamin und Oxalsäurediäthylester (TORDOIR, C. 1902 I, 716). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $198^\circ$ .

Nitroso-bis- $[\beta$ -äthoxy-butyl]-amin, Bis- $[\beta$ -äthoxy-butyl]-nitrosamin  $C_{12} H_{27} O_2 N_2 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5) \cdot CH_2]_2 N \cdot NO$ . Dickes Öl. Kp:  $259^\circ$  (BOOKMAN, B. 28, 3117).

3-Amino-butanol-(2), Methyl- $[\alpha$ -amino-äthyl]-carbinol  $C_4 H_{11} ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-butanol-(2) mit Zinn und Salzsäure (HENRY, B. 33, 3170). Durch Reduktion von Diacetyl-monoxim mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung (STRAUSS, B. 33, 2827). — Flüssig. Kp:  $155-158^\circ$  (St.);  $Kp_{760}$ :  $159-160^\circ$  (H.).  $D_{16}^{16}$ : 0,9423 (H.). Löslich in Äther (H.). —  $2 C_4 H_{11} ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Blättchen. F:  $185^\circ$  (St.).

Äthyläther des 4-Amino-butanols-(2),  $\gamma$ -Äthoxy-butylamin  $C_6 H_{15} ON = H_2 N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5) \cdot CH_3$ . B. Entsteht neben Butylamin bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in das Gemisch aus 15 g  $\gamma$ -Chlor-butyronitril und 300 ccm absol. Alkohol (BOOKMAN, B. 28, 3119). Bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in die Lösung von 15 g  $\beta$ -Äthoxy-butyronitril in 400 ccm absol. Alkohol (LUEHMANN, B. 29, 1425). — Flüssig. Kp:  $148^\circ$  (B.).  $D_{16}^{16}$ : 0,8468 (L.). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $150^\circ$  entsteht  $\gamma$ -Chlor-butylamin (S. 159) (B.). — Oxalat. F:  $198-200^\circ$  (B.). —  $2 C_6 H_{15} ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Krystalle. F:  $190^\circ$  (B.),  $192^\circ$  (Zers.) (L.).

## 3. Aminoderivate des 2-Methyl-propanols-(2) $C_4 H_{10} O = (CH_3)_2 C \cdot OH$ .

1-Amino-2-methyl-propanol-(2), Dimethyl-[aminomethyl]-carbinol, Amino-trimethylcarbinol,  $\beta$ -Oxy-isobutylamin  $C_4 H_{11} ON = (CH_3)_2 C(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Aminoessigsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (KRASSUSKI, C. r. 146, 238; ZE. 40, 171; C. 1908 II, 580). Aus asymm. Dimethyl-äthylenoxyd (Syst. No. 2362) und 33%igem wäbr. Ammoniak, neben anderen Produkten (K., C. r. 146, 238; ZE. 40, 168; C. 1908 II, 580). —  $Kp_{760}$ :  $150,5-151,5^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9500;  $D_4^{20}$ : 0,9389. —  $2 C_4 H_{11} ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Rote Nadeln (aus Wasser).

Dimethyl-[dimethylamino-methyl]-carbinol, Dimethylamino-trimethylcarbinol, Dimethyl- $[\beta$ -oxy-isobutyl]-amin  $C_6 H_{15} ON = (CH_3)_2 C(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch

Erhitzen des Chlor-trimethylcarbinols (Bd. I, S. 382) mit Dimethylamin in Alkohol (FOURNEAU, *C. r.* 138, 766) unter Druck auf  $125^\circ$  (RIEDEL, D. R. P. 169746; C. 1906 I, 1584). Man setzt Chlor-trimethylcarbinol mit Trimethylamin in Alkohol um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (F., *C. r.* 138, 766). Durch Erwärmen von Dimethylamin in Benzol mit asymm. Dimethyläthylenoxyd (R., D. R. P. 199148; C. 1908 II, 121). Aus Dimethylaminoceton und Methylmagnesiumjodid in Äther (R., D. R. P. 169819; C. 1906 I, 1586). — Flüssig.  $Kp_{44}$ :  $60^\circ$  (F.; R.).

Isovaleriansäureester des Dimethylamino-trimethylcarbinols  $C_{11}H_{23}O_2N = (CH_3)_3CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus Dimethylaminotrimethylcarbinol und Isovalerylchlorid in Benzol (RIEDEL, D. R. P. 169787; C. 1906 I, 1682). —  $C_{11}H_{23}O_2N + HCl$ . Blättchen von bitterem frischem Geschmack und schwachem Geruch; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Benzin und in Äther; beginnt bei  $112^\circ$  zu schmelzen.

Dimethyl-[diäthylamino-methyl]-carbinol, Diäthylamino-trimethylcarbinol, Diäthyl-[ $\beta$ -oxy-isobutyl]-amin  $C_8H_{19}ON = (CH_3)_3C(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Diäthylaminoceton und Methylmagnesiumjodid in Äther (Höchstes Farb., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363). — Öl.  $Kp_{21}$ :  $55^\circ$ .

## 5. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_5H_{13}O$ .

1. *Aminoderivat des Pentanols-(2)*  $C_5H_{13}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

3-Amino-pentanol-(2), Methyl-[ $\alpha$ -amino-propyl]-carbinol  $C_5H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des 3-Nitro-pentanol-(2) in Wasser mit Aluminiumamalgam (STRÉNON, C. 1902 I, 717). — Flüssig.  $Kp_{765}$ :  $174^\circ$ .  $D^{25}_4$ : 0,906. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Neutrales Oxalat  $2C_5H_{13}ON + C_2H_2O_4$ . F:  $166^\circ$ . — Saures Oxalat. F:  $204^\circ$ .

2. *Aminoderivate des Pentanols-(3)*  $C_5H_{13}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

1-Diäthylamino-pentanol-(3), Äthyl-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-carbinol, Diäthyl-[ $\gamma$ -oxy-n-ämyl]-amin  $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Reduktion von  $\beta$ -Diäthylamino-diäthylketon in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] 3, 546). — Flüssig.  $Kp_2$ :  $80^\circ$ . Löslich in Wasser.

2-Amino-pentanol-(3), Äthyl-[ $\alpha$ -amino-äthyl]-carbinol, [ $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-butyl]-amin  $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. In geringer Menge bei der Reduktion des 2-Nitro-pentanol-(3) mit Aluminiumamalgam (TORDOIR, C. 1902 I, 716). Durch Reduktion von salzsäurem  $\alpha$ -Amino-diäthylketon oder (besser)  $\alpha$ -Isonitroso-diäthylketon mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung (neben Diäthylketon und Ammoniak) (JÄNECKE, *B.* 32, 1099). — Flüssig.  $Kp$ :  $169-173^\circ$  (J.);  $Kp_{760}$ :  $174^\circ$  (Str.).  $D^{25}_4$ : 0,9289 (J.);  $D^{17}_4$ : 0,911 (Str.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther (J.).  $n_D$ : 1,4458 (Str.). — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbes Krystallpulver. F:  $154^\circ$  (J.).

N-Äthyl-N'-[ $\beta$ -oxy- $\alpha$ -methyl-butyl]-thioharnstoff  $C_8H_{19}ON_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2-Amino-pentanol-(3) und Äthylsenföhl (JÄNECKE, *B.* 32, 1102). — Krystallmasse (aus Benzol). F:  $104-105^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in  $CS_2$ .

3. *Aminoderivate des 2-Methyl-butanols-(2)*  $C_5H_{13}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ .

1-Amino-2-methyl-butanol-(2), Methyl-[aminomethyl]-äthyl-carbinol, [ $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl-butyl]-amin  $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Neben  $[C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2]_2NH$  beim Erhitzen von 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) mit konz. wäbr. Ammoniak unter Druck auf  $125^\circ$  (RIEDEL, D. R. P. 189481, 194051; C. 1907 II, 2003; 1908 I, 1222). Neben  $[C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2]_2NH$  durch Einw. von überschüssigem wäbr. Ammoniak auf asymm. Methyl-äthyl-äthylenoxyd (Établissements Poulenc frères, D. R. P. 203082; C. 1908 II, 1706). — Flüssig.  $Kp_{760}$ :  $75-80^\circ$  (R.). In Wasser in allen Verhältnissen löslich (R.). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Aceton-Äther). F:  $85^\circ$  (R., D. R. P. 194051; C. 1908 I, 1222).

Methyl-[methylamino-methyl]-äthyl-carbinol, Methyl-[ $\beta$ -oxy- $\beta$ -methyl-butyl]-amin  $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) und 25% igem alkoh. Methylamin unter Druck bei  $125^\circ$  (RIEDEL, D. R. P. 181175; C. 1907 I, 1002). Aus asymm. Methyl-äthyl-äthylenoxyd durch Methylamin in 30% iger Benzol-Lösung unter Druck bei  $125^\circ$  (R., D. R. P. 199148; C. 1908 II, 121). — Flüssig.  $Kp_{21}$ :  $80^\circ$ .

**Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinol, Dimethyl-[ $\beta$ -oxy- $\beta$ -methyl-butyl]-amin**  $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen des 1-Chlor-2-methyl-butanols-(2) mit Dimethylamin in Alkohol (FOURNEAU, *C. r.* 138, 766) unter Druck auf 125° (RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* 1906 I, 1584). Man setzt 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) mit Trimethylamin in Alkohol um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (*F.*, *C. r.* 138, 766). Durch Erhitzen von asymm. Methyl-äthyl-äthylenoxyd mit Dimethylamin in 30%iger Benzollösung unter Druck auf 125° (*R.*, D. R. P. 199148; *C.* 1908 II, 121). Aus Dimethylaminoaceton oder Dimethylaminoessigsäuremethylester (oder -äthylester) durch Äthylmagnesiumbromid in Äther (*R.*, D. R. P. 169819; *C.* 1906 I, 1586). — Flüssig.  $Kp_{25}$ : 57° (*F.*; *R.*). In allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in kaltem Wasser leichter als in warmem (*R.*). — Chloraurat. Leicht zersetzliche Blättchen. In Wasser sehr wenig löslich (*R.*).

**Essigsäureester des Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinols**  $C_8H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus Methyl-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei 120° (RIEDEL, D. R. P. 169787; *C.* 1906 I, 1682). — Flüssigkeit, die schwach nach Essigsäure riecht.  $Kp_{25}$ : 80–85°. Verfärbt sich an der Luft unter Zers. schnell.

**Isovaleriansäureester des Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinols**  $C_{12}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol (s. o.) mit Isovaleriansäureanhydrid auf 120° (*R.*, D. R. P. 169787; *C.* 1906 I, 1682). — Nach Heringen riechende Flüssigkeit.  $Kp_{25}$ : 128°. —  $C_{12}H_{25}O_2N + HCl$ . Blättchen. Erweicht bei 120°. *F.*: 203°. Wirkt schwach anästhetisch.

**Diäthylcarbamidsäureester des Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinols**  $C_{12}H_{25}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot N(CH_2CH_3)_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus Methyl-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol und Diäthylcarbamidsäurechlorid auf dem Wasserbade (RIEDEL, D. R. P. 169787; *C.* 1906 I, 1682). — Flüssig.  $Kp_{25}$ : 135–140°. — Hydrochlorid. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol und wasserfreiem Äther). *F.*: 144° (Zers.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

**Trimethyl-[ $\beta$ -oxy- $\beta$ -methyl-butyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_8H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethyl-[ $\beta$ -oxy- $\beta$ -methyl-butyl]-amin und Methylbromid (RIEDEL, D. R. P. 195813; *C.* 1908 I, 1224). Analog entsteht das Jodid (*R.*). — Salze.  $C_8H_{21}ON \cdot Br$ . Spieße (aus Alkohol + Äther). *F.*: 168–169°. —  $C_8H_{21}ON \cdot I$ . Prismen (aus Alkohol-Äther). *F.*: 123–125°.

**Dimethyl-äthyl-[ $\beta$ -oxy- $\beta$ -methyl-butyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_8H_{23}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot C_2H_5 \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethyl-[ $\beta$ -oxy- $\beta$ -methyl-butyl]-amin und Äthylbromid unter Druck bei 100° (RIEDEL, D. R. P. 195813; *C.* 1908 I, 1224). Analog wird das Jodid erhalten (*R.*). — Salze.  $C_8H_{23}ON \cdot Br$ . Zerfließliche Krystallmasse. —  $C_8H_{23}ON \cdot I$ . Krystallmasse.

**Bis-[ $\beta$ -oxy- $\beta$ -methyl-butyl]-amin**  $C_{10}H_{23}O_2N = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2]_2NH$ . *B.* Neben [ $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl-butyl]-amin beim Erhitzen von 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) mit konz. wässrigem Ammoniak unter Druck auf 125° (RIEDEL, D. R. P. 189481, 194051; *C.* 1907 II, 2003; 1908 I, 1222), sowie durch Einw. von überschüssigem wäbr. Ammoniak auf asymm. Methyl-äthyl-äthylenoxyd (Établissements Poulenc frères, D. R. P. 203082; *C.* 1908 II, 1706). — Dickflüssiges Öl.  $Kp_{25}$ : 145° (*R.*). Unlöslich in Wasser (*R.*). — Gibt ein bei 200° unter 23 mm Druck siedendes Isovaleriansäure-Derivat (*R.*, D. R. P. 194051; *C.* 1908 I, 1222). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Aceton). *F.*: 144°. Schwer löslich in Wasser (*R.*).

**O.N-Diisovaleriansäure-derivat des Methyl-[aminomethyl]-äthyl-carbinols**  $C_{15}H_{29}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Methyl-[aminomethyl]-äthyl-carbinol und Isovalerylchlorid in Gegenwart von Alkali (RIEDEL, D. R. P. 194051; *C.* 1908 I, 1222). — Blättchen (aus Petroläther). *F.*: 50°.  $Kp_{25}$ : 190°.

**O.N-Bis- $\beta$ -brom-isovaleriansäure-derivat des Methyl-[aminomethyl]-äthyl-carbinols**  $C_{15}H_{27}O_3NBr_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$ . Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 74° (RIEDEL, D. R. P. 194051; *C.* 1908 I, 1222).

**O.N-Diisovaleriansäure-derivat des Methyl-[methyldamino-methyl]-äthyl-carbinols**  $C_{16}H_{31}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Methyl-[methyldaminomethyl]-äthyl-carbinol, Isovalerylchlorid und Natronlauge (RIEDEL, D. R. P. 181175; *C.* 1907 I, 1002). — Schwach riechende Flüssigkeit.  $Kp_{25}$ : 162°. Unlöslich in Wasser, löslich in konz. Säuren.

**3-Amino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[ $\alpha$ -amino-äthyl]-carbinol**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 3-Chlor-2-methyl-butanol-(2) und 33%igem wäbr. Ammoniak (unter intermediärer Bildung von Trimethyl-äthylenoxyd) (KRASSUSKI, *C. r.* 146,

238; *JH.* 40, 160; *C.* 1908 II, 580). Aus Trimethyl-äthylenoxyd und 33%igem wäsr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (K.). Aus Alaninäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (K.). — Krystalle. *F.*: 26°. *Kp*<sub>743</sub>: 157–158°. *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9291; *D*<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,9251. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Prismen.

**1.2'-Diamino-2-methyl-butanol-(2), Bis-[aminomethyl]-äthyl-carbinol, β-Oxy-β-äthyl-trimethylendiamin**  $C_6H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot NH_2)_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 1.2'-Dichlor-2-methyl-butanol-(2) und 20%igem wäsr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 173610; *C.* 1906 II, 932). — Dickes Öl. *Kp*<sub>16</sub>: 115°. Leicht löslich in Wasser.

**Bis-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinol**  $C_8H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot OH$ . *B.* Man erhitzt 1.2'-Dichlor-2-methyl-butanol-(2) mit Dimethylamin bzw. Trimethylamin in Wasser unter Druck auf 180° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 173610; *C.* 1906 I, 932). — Öl. *Kp*<sub>17</sub>: 87°. Destilliert auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. —  $C_8H_{20}ON_2 + HCl$ . Krystallinisch. In Wasser äußerst leicht löslich. — Monohydrojodid. Krystalle.

**Isovaleriansäureester des Bis-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinols**  $C_{14}H_{28}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Bis-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol, Isovaleriansäurechlorid und Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 173631; *C.* 1906 II, 933). — Flüssig. *Kp*<sub>16</sub>: 137°. — Monohydrojodid. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser.

**Äthylkohlsäureester des Bis-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinols**  $C_{12}H_{24}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Bis-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol, Chlorameisensäureäthylester und Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 173631; *C.* 1906 II, 933). — Öl. *Kp*<sub>17</sub>: 129°. — Monohydrochlorid. Krystallmehl. *F.*: 160°. Leicht löslich in Wasser.

**[Dimethylamino-methyl]-[diäthylamino-methyl]-äthyl-carbinol**  $C_{11}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)[CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Flüssig. *Kp*<sub>16</sub>: 107° (BAYER & Co., D. R. P. 173610; *C.* 1906 II, 932).

4. *Amino-oxy-Verbindung*  $C_6H_{13}ON$ , gewonnen aus Fuselölmylen (Bd. I, S. 214). Vgl. darüber: WURTZ, *A. Spl.* 7, 89; RADZISZEWSKI, SOHRAMM, *B.* 17, 838.

## 6. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_6H_{14}O$ .

### 1. *Aminoderivat des Hexanols-(1)* $C_6H_{14}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

Über eine Verbindung  $C_6H_{13}ON$ , der möglicherweise die Formel  $H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$  zukommt, vgl. bei *ε*-Amino-capronsäure-anhydrid (Syst. No. 3179).

### 2. *Aminoderivat eines Hexanols $C_6H_{14}O$ mit ungewisser Stellung des Hydroxyls.*

**3-Amino-hexanol-(3)**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  oder **2-Amino-hexanol-(2)**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von symm. Methyl-propyl-äthylenoxyd mit 33%igem wäsr. Ammoniak im Rohr auf 100° (KRASSUSKI, DUDA, *JH.* 39, 1064; *C.* 1906 I, 809; *J. pr.* [2] 77, 87). Beim Erhitzen von 3-Chlor-hexanol-(2) (Bd. I, S. 406) mit 33%igem wäsr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (intermediär entsteht symm. Methyl-propyl-äthylenoxyd) (K., D.). — Flüssig. *Kp*<sub>728</sub>: 189,5–190,5°. *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9283; *D*<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,9141. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

### 3. *Aminoderivate des 2-Methyl-pentanol-(2)* $C_6H_{14}O = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**1-Dimethylamino-2-methyl-pentanol-(2), Methyl-[dimethylamino-methyl]-propyl-carbinol, Dimethyl-[β-oxy-β-methyl-n-amy]-amin**  $C_8H_{18}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen des 1-Chlor-2-methyl-pentanol-(2) mit Dimethylamin und Alkohol (FOURNEAU, *C. r.* 138, 767) unter Druck auf etwa 130° (RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* 1906 I, 1584). Man erhitzt 1-Chlor-2-methyl-pentanol-(2) mit Trimethylamin in Alkohol und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (F.). Aus Dimethylaminoceton und Propylmagnesiumbromid in Äther (R., D. R. P. 169819; *C.* 1906 I, 1586). — Flüssig. *Kp*<sub>28</sub>: 78° (F.; R.). Sehr leicht löslich in Wasser (R.).

**4-Amino-2-methyl-pentanol-(2), Dimethyl-[β-amino-propyl]-carbinol, (γ-Oxy-α,γ-dimethyl-butyl)-amin, „Oxy-β-isohexylamin“**  $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot$



$CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Neben anderen Produkten bei der Reduktion von  $\alpha$ -Mesityloxyd (Bd. I, S. 738) mit Natrium und absolutem Alkohol (KEER, A. 290, 151). Bei der Reduktion des 2-Methyl-pentanol-(2)-oxims-(4) (Bd. I, S. 837) mit Natrium in warmer alkoh. Lösung oder mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (KOHN, LINDAUER, M. 23, 756). — Schwach aminartig riechende Krystalle. Erweicht bei  $29^\circ$  (Ko., L.). Schmilzt bei  $35-36^\circ$  (Ko., L.).  $Kp_{745}$ :  $174^\circ$  (Ko., L.). Löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (Ko., L.). — Gibt beim Kochen mit Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure Aceton, Alanin und Essigsäure (Ko., M. 26, 951). Mit Propionaldehyd entsteht Trimethyl-äthyl-tetrahydro-metoxazin

$$(CH_3)_2C \text{---} O \text{---} CH \cdot C_2H_5$$

(Syst. No. 4190), mit Benzaldehyd

$$H_3C \text{---} CH(CH_3) \text{---} NH$$

die analoge Verbindung  $C_6H_{15}ON$  (Syst. No. 4194) (Ko., M. 26, 954). —  $C_6H_{15}ON + HCl$ . Weiße zerfließliche Masse (Ko., L.). — Oxalat  $2C_6H_{15}ON + C_2H_2O_4$ . Blättchen (aus Alkohol). F:  $211-212^\circ$  (Zers.) (Ko., L.),  $206^\circ$  (Kz.). —  $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Krystalle (Ko., L.).

Trimethyl- $[\gamma$ -oxy- $\alpha$ , $\gamma$ -dimethyl-butyl]-ammoniumhydroxyd  $C_6H_{23}O_2N = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus 4-Amino-2-methyl-pentanol-(2) in Methylalkohol mit Methyljodid (Ko., M. 25, 848). — Salze.  $C_6H_{23}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F:  $106-108^\circ$ . —  $2C_6H_{23}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Blättrige Krystalle (aus Alkohol + verd. Salzsäure).

#### 4. Aminoderivate des 2-Methyl-pentanol-(4) $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

2-Amino-2-methyl-pentanol-(4), Methyl- $[\beta$ -amino-isobutyl]-carbinol,  $[\gamma$ -Oxy- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethyl-butyl]-amin, Diacetonalalkamin  $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von Diacetonalamin (S. 322) in wäbrig-alkoholischem Ammoniak mit Natriumamalgam (HEINTZ, A. 183, 291). Durch Reduktion von Diacetonalamin (aus 50 g Diacetonalamin-dioxalat) in 400 ccm Wasser mit dem Dreifachen der theoretischen Menge 2%igen Natriumamalgams (KAHAN, B. 30, 1318). Durch Reduktion von Diacetonalamin in salzsaurer Lösung mit Natriumamalgam (KOHN, M. 25, 141). Durch Reduktion von Diacetonalhydroxylamin mit der 6-fachen Menge  $2\frac{1}{2}\%$ igen Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (HARRIES, JABLONSKI, B. 31, 1378). — Schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Ist bei gewöhnlicher Temp. flüchtig (H.). Seine Dämpfe bilden mit HCl Nebel (H.). Kp:  $174-175^\circ$ ; mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (H.). Zieht an der Luft  $CO_2$  an (H.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure 4-Chlor- bzw. 4-Brom-2-amino-2-methyl-pentan (KA.). Liefert beim Erhitzen mit Benzylchlorid Benzyl-diacetonalalkamin und Tribenzylamin (Ko., M. 28, 538). Gibt mit Formaldehyd Trimethyl-tetrahydro-metoxazin

$$H_3C \cdot CH(CH_3) \cdot O$$

(Syst. No. 4190) (Ko., M. 25, 820, 851). Reagiert mit

Chlorameisensäureester unter Bildung der Verbindung

$$H_3C \cdot CH(CH_3) \cdot O$$

(Syst. No. 4271) (Ko., M. 26, 942). Liefert mit Senfölen Thioharnstoffe  $R \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ , die sich in Pseudothioharnstoffe

$$H_3C \cdot CH(CH_3) \cdot S$$

(Syst. No. 4271)

$$(CH_3)_2C \text{---} NH \text{---} C \text{---} N \cdot R$$

überführen lassen (KA.). Gibt in wäbr. Lösung mit Äthylenoxyd N- $[\beta$ -Oxy-äthyl]-diacetonalalkamin (Ko., M. 26, 945). — Hydrochlorid. Sirup (H.). —  $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Krystalle. Monoklin prismatisch (LÜDECKE, J. 1882, 499; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 102). In heißem Wasser leicht löslich (H.).

Methyl- $[\beta$ -methylamino-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-diacetonalalkamin  $C_6H_{17}ON = (CH_3)_2C(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Man schüttelt Mesityloxyd mit 33%iger wäbr. Methylaminlösung, säuert nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen mit verd. Salzsäure an und reduziert mit Natriumamalgam in saurer Lösung (KOHN, M. 25, 137). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ :  $184,5-185,5^\circ$  (K., M. 25, 139). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, M. 28, 1065. Gibt mit Chlorameisensäureester die Verbindung

$$H_3C \cdot CH(CH_3) \cdot O$$

(Syst. No. 4271) (K., M. 26, 943). Liefert in Wasser mit Äthylenoxyd N-Methyl-N- $[\beta$ -oxy-äthyl]-diacetonalalkamin (K., M. 26, 947). —  $C_6H_{17}ON + HCl + AuCl_3$ . Krystalle. F:  $101-103^\circ$  (K., M. 26, 948). —  $2C_6H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (K., M. 25, 139).

Methyl- $[\beta$ -dimethylamino-isobutyl]-carbinol, N,N-Dimethyl-diacetonalalkamin  $C_6H_{19}ON = (CH_3)_2C[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Man schüttelt Mesityloxyd mit einer

33%, igen wäsr. Lösung von Dimethylamin, säuert nach 8-stdg. Stehen in einer Kältemischung mit verd. Salzsäure an und reduziert in salzsaurer Lösung bei 0° bis -5° mit Natriumamalgam (KOH, SCHLEGEL, *M.* 28, 521; vgl. K., *M.* 25, 139). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 188–189° (K., SCH.). —  $C_2H_5ON + HCl + AuCl_3$ . Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei etwa 185° nach vorheriger Dunkelfärbung (K., *M.* 26, 949). —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerotes Krystallmehl (K., *M.* 25, 141).

Trimethyl-diacetonalkammoniumhydroxyd  $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_3C[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Das Jodid entsteht aus Diacetonalkamin und Methyljodid in methylalkoh. Lösung (KOH, *M.* 25, 141). Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf N-Methyl-diacetonalkamin oder N,N-Dimethyl-diacetonalkamin (K., *M.* 25, 145, 146). — Salze. Jodid. Weißer, leicht zersetzlicher Niederschlag. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_2H_5ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadelchen. F: 157–159°.

Methyl-[ $\beta$ -äthylamino-isobutyl]-carbinol, N-Äthyl-diacetonalkamin  $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2C[NH \cdot C_2H_5] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Man schüttelt Mesityloxyd mit einer 34%igen wäsr. Äthylaminlösung, neutralisiert nach 4-stdg. Stehen in einer Kältemischung mit verd. Salzsäure und reduziert mit Natriumamalgam unter 0° in schwach salzsaurer Lösung (KOH, MORGENSTERN, *M.* 28, 485; vgl. K., *M.* 25, 841). — Flüssig. Kp: 189–191° (K.). — Gibt mit Formaldehyd N-Äthyl-trimethyl-tetrahydro-metoxazin (Syst. No. 4190) (K.). —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Krystalle (aus verd. Alkohol) (K.).

Methyl-[ $\beta$ -methyläthylamino-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-N-äthyl-diacetonalkamin  $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2C[N(CH_3) \cdot C_2H_5] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-diacetonalkamin und Äthyljodid auf dem Wasserbade (K., *M.* 28, 496). — Aminartig riechende Flüssigkeit. Kp: 197–198°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Gibt bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° ein sirupöses Prod., das bei der Destillation mit konz. wäsr. Kalilauge 2-[Methyläthylamino]-2-methyl-penten-(4) liefert. —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus Wasser).

Dimethyl-äthyl-diacetonalkammoniumhydroxyd  $C_{10}H_{23}O_2N = (CH_3)_2C[N(CH_3)_2 \cdot C_2H_5] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Das Jodid entsteht aus N,N-Dimethyl-diacetonalkamin und  $C_2H_5I$  im geschlossenen Rohr bei 100° (KOH, SCHLEGEL, *M.* 28, 521), ferner aus N-Methyl-N-äthyl-diacetonalkamin und  $CH_3I$  bei gewöhnlicher Temp. (K., MORGENSTERN, *M.* 28, 498). — Salze. Jodid. Nadeln (K., *M.*). —  $C_{10}H_{23}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Schuppen (aus Wasser). Sintert bei 86°. Schmilzt bei 90° (K., *M.*). —  $2C_{10}H_{23}ON \cdot Cl + PtCl_4$  (K., *M.*). Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 156–158° (K., SCH.).

Methyl-[ $\beta$ -diäthylamino-isobutyl]-carbinol, N,N-Diäthyl-diacetonalkamin  $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Diacetonalkamin und  $C_2H_5I$  in Gegenwart von Alkali (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 181 287; C. 1907 I, 1649). — Öl. Kp: 204–206°.

Methyl-[ $\beta$ -propylamino-isobutyl]-carbinol, N-Propyl-diacetonalkamin  $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2C[NH \cdot C_3H_7] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Diacetonalkamin und Propyljodid (Chem. Fabr. Sch., D. R. P. 181 287; C. 1907 I, 1649). — Flüssig. Kp: 206,5° bis 207,5°.

Methyl-[ $\beta$ -methylpropylamino-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-N-propyl-diacetonalkamin  $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C[N(CH_3) \cdot C_3H_7] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-diacetonalkamin und Propyljodid (KOH, SCHLEGEL, *M.* 28, 516). — Flüssig. Kp: 213–215°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIDT, *M.* 28, 1065. — Chloraurat. Krystallpulver. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser (K., SCH.). —  $2C_{10}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Körnige rötlichgelbe Kryställchen. Zersetzt sich bei 195° (K., SCH.).

Dimethyl-propyl-diacetonalkammoniumhydroxyd  $C_{11}H_{27}O_2N = (CH_3)_2C[N(CH_3)_2 \cdot C_3H_7] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-propyl-diacetonalkamin und  $CH_3I$  (K., SCH., *M.* 28, 518). — Salze. Chloraurat. Lichtgelber Niederschlag. Zersetzt sich mit heißem Wasser. —  $2C_{11}H_{27}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Rötliche Krystalle. Zersetzt sich bei 160°. Leicht löslich in Wasser.

Methyl-[ $\beta$ -methylallylamino-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-N-allyl-diacetonalkamin  $C_{10}H_{21}ON = (CH_3)_2C[N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-diacetonalkamin und Allyljodid (K., SCH., *M.* 28, 514). — Lauchartig riechendes Öl. Kp: 212–215°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. —  $2C_{10}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Körnige orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 191,5°.

Dimethyl-allyl-diacetonalkammoniumhydroxyd  $C_{11}H_{23}O_2N = (CH_3)_2C[N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-allyl-diacetonamin und  $CH_3I$  (K., SCH., *M.* 28, 516). — Chloroplatinat  $2C_{11}H_{23}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Methyl- $[\beta$ -( $\beta$ -oxy-äthyl)-amino-isobutyl]-carbinol, N- $[\beta$ -Oxy-äthyl]-diacetonalkamin  $C_9 H_{19} O_5 N = (CH_3)_2 C[NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Diacetonalkamin in wäßr. Lösung mit Äthylenoxyd (KOHN, M. 26, 945). — Flüssig.  $K_{p_{12-14}}$ : 154° bis 155°. Löslich in Wasser unter Erwärmung. —  $2 C_9 H_{19} O_5 N + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyl- $[\beta$ -(methyl- $\beta$ -oxy-äthyl-amino)-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-N- $[\beta$ -oxy-äthyl]-diacetonalkamin  $C_9 H_{21} O_5 N = (CH_3)_2 C[N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-diacetonalkamin in wäßr. Lösung mit Äthylenoxyd (KOHN, M. 26, 947). — Flüssig.  $K_{p_{11}}$ : 146° (K.). Löslich in Wasser unter Erwärmung (K.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure Sarkosin, Aceton, Essigsäure und  $CO_2$  (K., SCHLEGEL, M. 26, 513). —  $2 C_9 H_{21} O_5 N + 2 HCl + PtCl_4$ . Ockerfarbiger Niederschlag (K.).

Methyl- $[\beta$ -(methyl- $\beta$ -acetoxy-äthyl-amino)-isobutyl]-carbin-acetat, O,O-Diacetat des N-Methyl-N- $[\beta$ -oxy-äthyl]-diacetonalkamins  $C_{11} H_{23} O_7 N = (CH_3)_2 C[N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)] \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-N-oxyäthyl-diacetonalkamin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (KOHN, SCHLEGEL, M. 26, 512). — Flüssig.  $K_{p_{15}}$ : 159°;  $K_{p_{17}}$ : 160°. Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Salzsäure.

N-Äthyl-N'- $[\gamma$ -oxy- $\alpha$ -dimethyl-butyl]-thioharnstoff  $C_7 H_{15} ON_2 S = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2 H_5$ . B. Aus Diacetonalkamin und Äthylsenföl (KAHAN, B. 30, 1325). — Krystalle. F: 198,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Essigester und in konz. Salzsäure, schwer in Wasser. Wird bei 100° von konz. Salzsäure in

$H_3 C \cdot CH(CH_3) \cdot S$   
( $CH_3$ )<sub>2</sub>C—NH—C:N·C·H<sub>5</sub> (Syst. No. 4271) übergeführt.

5-Amino-2-methyl-pentanol-(4),  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino- $\delta$ -methyl-pentan, Aminomethyl-isobutyl-carbinol,  $[\beta$ -Oxy- $\delta$ -methyl-n-amy]-amin  $C_8 H_{17} ON = (CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion des 5-Nitro-2-methyl-pentanol-(4) (Bd. I, S. 410 bis 411) mit Aluminiumamalgam und Wasser (MOUSSER, C. 1902 I, 400). — Flüssigkeit von Fischgeruch.  $K_{p_{35}}$ : 198–200°.  $D_{17}^{20}$ : 0,890. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $2 C_8 H_{17} ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Äther.

5. Aminoderivate des 2-Methyl-pentanol-(5)  $C_8 H_{17} O = (CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

4-Amino-2-methyl-pentanol-(5),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino- $\delta$ -methyl-pentan,  $\beta$ -Amino- $\delta$ -methyl-n-amyalkohol,  $[\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -oxymethyl-butyl]-amin  $C_8 H_{17} ON = (CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion des 4-Nitro-2-methyl-pentanol-(5) (Bd. I, S. 411) mit Aluminiumamalgam und Wasser (MOUSSER, C. 1902 I, 400). — Widrig riechende Flüssigkeit.  $K_{p_{35}}$ : 198–200°.  $D_{17}^{20}$ : 0,9173. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $2 C_8 H_{17} ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Löslich in Wasser, schwer löslich in Äther.

N,N'-Bis- $[\gamma$ -methyl- $\alpha$ -oxymethyl-butyl]-oxamid  $C_{14} H_{29} O_4 N_2 = [(CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot NH \cdot CO - ]_2$ . B. Aus 4-Amino-2-methyl-pentanol-(5) und Oxalester (MOUSSER, C. 1902 I, 400). — Nadeln. F: 99–100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

6. Aminoderivate des 3-Methyl-pentanol-(3)  $C_8 H_{17} O = (C_2 H_5)_3 C(OH) \cdot CH_3$ .

3-Dimethylaminomethyl-pentanol-(3), Dimethylaminomethyl-diäthyl-carbinol  $C_8 H_{19} ON = (C_2 H_5)_2 C(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Chlormethyl-diäthyl-carbinol und Dimethylamin in Benzol oder Alkohol unter Druck bei etwa 130° (RIEDEL, D. R. P. 169746; C. 1906 I, 1584). — Flüssig.  $K_{p_{25}}$ : 76–79° (R.).  $K_{p_{12,5}}$ : 62,5–63,5°;  $K_p$ : 172° (STÜSSKIND, B. 39, 226). Sehr leicht löslich in Wasser (R.).

3-Diäthylaminomethyl-pentanol-(3), Diäthylaminomethyl-diäthyl-carbinol  $C_{10} H_{23} ON = (C_2 H_5)_2 C(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2 H_5)_2$ . B. Man zersetzt das aus Diäthylaminoessigsäureäthylester und Äthylmagnesiumjodid entstehende Prod. mit Wasser (PAAL, WEIDENKAF, B. 39, 811). — Öl.  $K_p$ : ca. 190°;  $K_{p_{25}}$ : 80–85° (P., W.);  $K_{p_{30}}$ : 89–90° (STÜSSKIND, B. 39, 226). Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Wasser (P., W.). Liefert mit Goldchlorid ein Salz vom Schmelzpunkt 112–114°, dem vielleicht ein Amin  $C_{10} H_{23} N$  zugrunde liegt (P., W.). —  $C_{10} H_{23} ON + H_2 SO_4$ . Nadeln. F: ca. 74–76° (P., W.). —  $2 C_{10} H_{23} ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Rotbraune Säulen. F: 130–132° (P., W.).

7. Aminoderivat des 2,3-Dimethyl-butanols-(2)  $C_6 H_{13} O = (CH_3)_2 CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ .

**3-Amino-2,3-dimethyl-butanol-(3)**, Dimethyl-[ $\alpha$ -amino-isopropyl]-carbinol  $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduktion der Verbindung  $C_6H_{13}O_2N$  (aus Tetramethyläthylen und  $N_2O_5$ , Bd. I, S. 219) (DEMJANOW, C. 1899 I, 1064). Beim Erhitzen von Tetramethyläthylenoxyd oder von Tetramethyläthylen-chlorhydrin (letztenfalls unter intermediärer Bildung von Tetramethyläthylenoxyd) mit 33%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (KRASSUSKI, DUDA, J. pr. [2] 77, 93, 97; H. 39, 1070, 1074; C. 1908 I, 810). — Sirup. Erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann zwischen  $0^\circ$  und  $+2^\circ$ ;  $Kp_{760}$ :  $162-164^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,9335;  $D_4^{25}$ : 0,9176 (K., Dv.). Gibt mit Wasser ein Hydrat  $C_6H_{13}ON + 6H_2O$ , das in Tafeln krystallisiert und bei  $30-32^\circ$  schmilzt (K., Dv.). — Gibt mit Natriumnitrit und Essigsäure Pinakon und Pinakolin (K., Dv.). — Hydrochlorid. F:  $78-80^\circ$  (K., Dv.). —  $2C_6H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$  (K., Dv.).

## 7. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_7H_{15}O$ .

1. *Aminoderivate des 2-Methyl-hexanols-(5)*  $C_7H_{15}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

**3-Methylamino-2-methyl-hexanol-(5)**, Methyl-[ $\beta$ -methylamino-isoamyl]-carbinol  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Man läßt 33%ige Methylaminlösung auf Isobutylidenaceton einwirken und reduziert das Reaktionsprodukt in verd. Salzsäure mit Natriumamalgam (KOHN, M. 28, 426). — Öl.  $Kp$ :  $199-202^\circ$ . — Gibt mit  $Form-H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O$  aldehyd die Verbindung  $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot N(CH_3) \cdot CH_3$  (Syst. No. 4190).

Trimethyl-[ $\gamma$ -oxy- $\alpha$ -isopropyl-butyl]-ammoniumhydroxyd  $C_{10}H_{25}O_2N = (CH_3)_3CH \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Das Jodid entsteht aus 3-Methylamino-2-methyl-hexanol-(5) in Methylalkohol durch Methyljodid (K., M. 28, 428). — Chlorosaurat  $C_{10}H_{25}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Blätter (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen  $105^\circ$  und  $114^\circ$ .

2. *Aminoderivat des 3-Äthyl-pentanols-(3)*  $C_7H_{15}O = (C_2H_5)_2C \cdot OH$ .

**1-Diäthylamino-3-äthyl-pentanol-(3)**, Diäthyl-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-carbinol  $C_{11}H_{25}ON = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Diäthyl-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-carbinol und Diäthylamin im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$  (MAIRE, Bl. [4] 3, 283). — Flüssig.  $Kp$ :  $93^\circ$  bis  $95^\circ$ . — Spaltet bei der Einw. von Benzoylchlorid Wasser ab.

3. *Aminoderivate des 2,4-Dimethyl-pentanols-(2)*  $C_7H_{15}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ .

**1-Dimethylamino-2,4-dimethyl-pentanol-(2)**, Methyl-[dimethylamino-methyl]-isobutyl-carbinol  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Methylchloromethyl-isobutylcarbinol und Dimethylamin in Benzol oder Alkohol bei etwa  $130^\circ$  (RIEDEL, D. R. P. 169746; C. 1906 I, 1584). — Flüssig.  $Kp_{760}$ :  $82^\circ$ .

**4-Amino-2,4-dimethyl-pentanol-(3)**, Dimethyl-[ $\beta$ -amino-isobutyl]-carbinol  $C_7H_{13}ON = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Diacetonamin in äther. Lösung (KOHN, M. 28, 1049). — Flüssig.  $Kp_{12-20}$ :  $82^\circ$ . Färbt sich an der Luft allmählich gelbbraun und zieht rasch Kohlensäure an. — Oxalat  $2C_7H_{13}ON + C_2H_2O_4$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). F:  $212^\circ$  (Zers.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2C_7H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Ziegelrote Tafeln. Löslich in heißem Wasser.

Trimethyl-[ $\gamma$ -oxy- $\alpha$ -dimethyl-isoamyl]-ammoniumhydroxyd  $C_{10}H_{25}O_2N = (CH_3)_3CH \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . B. Das Jodid entsteht aus 4-Amino-2,4-dimethyl-pentanol-(2) in Methylalkohol mit Methyljodid (KOHN, M. 28, 1052). — Chlorosaurat  $C_{10}H_{25}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Blättrige goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F:  $142-143^\circ$ .

## 8. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_8H_{17}O$ .

1. *Aminoderivate des 2-Methyl-heptanols-(6)*  $C_8H_{17}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

**4-Methylamino-2-methyl-heptanol-(6)**  $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Man gibt  $\alpha$ -Isomethylheptanon (Bd. I, S. 743) mit 33%iger Methylaminlösung bei  $-10^\circ$  bis  $-20^\circ$  zusammen und reduziert das Reaktionsprodukt in verd. Salzsäure mit Natriumamalgam bei  $-4^\circ$  bis  $-6^\circ$  (KOHN, GLACONI, M. 28, 465). — Gewürzartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{16}$ :  $106-107^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol

und Äther. — Gibt mit Formaldehyd die Verbindung  $H_3C-CH(CH_3) \cdot O$   
 (Syst. No. 4190) und mit Chlorameisensäureester in Äther die Verbindung  
 $H_3C-CH(CH_3) \cdot O$   
 $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH-N(CH_3)-CO$  (Syst. No. 4271).

Trimethyl- $[\gamma$ -oxy- $\alpha$ -isobutyl-butyl]-ammoniumhydroxyd  $C_{11}H_{27}O_2N = (CH_3)_3CH \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Das Jodid entsteht aus 4-Methylamino-2-methyl-heptanol-(6) in Methylalkohol mit Methyljodid (K., G., M. 28, 466). — Chlorosaurat  $C_{11}H_{25}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Schuppen (aus Wasser). F:  $120^\circ$ .

4-Methyl-( $\beta$ -oxy-äthyl)-amino]-2-methyl-heptanol-(6)  $C_{11}H_{25}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Methylamino-2-methyl-4-heptanol-(6) in wäßr. Suspension mit Äthylenoxyd (K., G., M. 28, 471). — Dickes Öl.  $Kp_{25}$ :  $161-162^\circ$ . Löslich in Alkohol und Äther.

N-Nitroso-Derivat des 4-Methylamino-2-methyl-heptanols-(6)  $C_9H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3) \cdot NO] \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Methylamino-2-methyl-heptanol-(6) in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit (K., G., M. 28, 467). — Dunkelgelbes Öl.

## 2. Aminoderivate des 2.5-Dimethyl-hexanols-(2) $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ .

1-Amino-2.5-dimethyl-hexanol-(2), Methyl-[aminomethyl]-isoamyl-carbinol, [ $\beta$ -Oxy- $\beta$ , $\epsilon$ -dimethyl-n-hexyl]-amin  $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von Methyl-chlormethyl-isoamyl-carbinol mit konz. wäßr. oder alkoh. Ammoniak unter Druck auf  $125^\circ$ , neben Bis- $[\beta$ -oxy- $\beta$ , $\epsilon$ -dimethyl-n-hexyl]-amin (s. u.) (RIEDEL, D. R. P. 189481; C. 1907 II, 2003). Beim Erwärmen von asymm. Methyl-isoamyl-äthylenoxyd mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf  $100^\circ$ , neben Bis- $[\beta$ -oxy- $\beta$ , $\epsilon$ -dimethyl-n-hexyl]-amin [Établissements Poulenc frères, D. R. P. 203082; C. 1908 II, 1706]. — Flüssig.  $Kp_{25}$ :  $125^\circ$  (R.). — Hydrochlorid. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser (R.).

Methyl-[dimethylamino-methyl]-isoamyl-carbinol, Dimethyl- $[\beta$ -oxy- $\beta$ , $\epsilon$ -dimethyl-n-hexyl]-amin  $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Methyl-chlormethyl-isoamyl-carbinol und Dimethylamin in Alkohol oder Benzol unter Druck bei etwa  $130^\circ$  (FOURNEAU, C. r. 138, 766; RIEDEL, D. R. P. 169746; C. 1906 I, 1584). Man erhitzt Methyl-chlormethyl-isoamyl-carbinol mit Trimethylamin in Gegenwart von Alkohol und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (F., C. r. 138, 766). Beim Erhitzen von asymm. Methyl-isoamyl-äthylenoxyd mit Dimethylamin in Benzol unter Druck auf  $125^\circ$  (R., D. R. P. 199148; C. 1908 II, 121). Aus Dimethylaminoaceton und Isoamyl-magnesiumbromid in Äther (R., D. R. P. 169819; C. 1906 I, 1586). — Flüssig.  $Kp_{25}$ :  $98^\circ$  bis  $99^\circ$ ; in Wasser schwer löslich; färbt sich an der Luft (R., D. R. P. 169746; C. 1906 I, 1584).

Bis- $[\beta$ -oxy- $\beta$ , $\epsilon$ -dimethyl-n-hexyl]-amin  $C_{16}H_{35}O_2N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2]_2NH$ . B. Beim Erhitzen von Methyl-chlormethyl-isoamyl-carbinol mit konz. wäßr. oder alkoh. Ammoniak unter Druck auf  $125^\circ$ , neben Methyl-[aminomethyl]-isoamyl-carbinol (s. o.) (R., D. R. P. 189481; C. 1907 II, 2003). Beim Erhitzen von Methyl-isoamyl-äthylenoxyd mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf  $100^\circ$ , neben Methyl-[aminomethyl]-isoamyl-carbinol [Établissements Poulenc frères, D. R. P. 203082; C. 1908 II, 1706]. — Sirupöse Flüssigkeit, die bald erstarrt.  $Kp_{25}$ :  $206-207^\circ$  (R.). — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser (R.).

## 3. Aminoderivat des 2.5-Dimethyl-hexanols-(3) $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ .

5-Amino-2.5-dimethyl-hexanol-(3)  $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Neben 3-Oxy-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin bei der Reduktion des 3-Oxo-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidins (Syst. No. 3179) mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung; zur Trennung beider Amine wird die verschiedene Löslichkeit ihrer Hydrochloride in Aceton benutzt (PAULY, BOHM, B. 24, 2291; P., A. 323, 123). — Prismen. F:  $26^\circ$ .  $Kp_{15}$ :  $87,8^\circ$  bis  $88^\circ$ . — Hydrochlorid. Prismen (aus Aceton). Sehr hygroskopisch. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 7 Tln. Aceton. —  $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Täfelchen (aus Alkohol), die wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt getrocknet bei  $170^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

## 9. Aminoderivat des 2.6-Dimethyl-heptanols-(4) $C_9H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**2.6-Diamino-2.6-dimethyl-heptanol-(4), Bis-[ $\beta$ -amino-isobutyl]-carbinol, Triacetonalalkadiamin**  $C_9H_{23}ON_2 = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(NH_2)(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduktion von Triacetondihydroxylamin (Syst. No. 384) oder seinem Anhydrid mit starkem Natriumamalgam in verd. schwefelsaurer Lösung (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2735). Durch Reduktion von Triacetondiamin (S. 325), z. B. mit Natriumamalgam (Chem. Fabrik Schering, D. R. P. 96657, 98705; C. 1898 II, 157, 951). — Prismen (aus Äther). F: 98–99° (H., L.). Kp: 205–210° (H., L.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger in Äther und Petroläther (H., L.). — Geht durch erschöpfende Methylierung mit Methyljodid unter Zulauf von Alkali in 2.6-Dimethyl-heptadien-(1.6)-ol-(4) (Bd. I, S. 456) über (Chem. Fabr. Sch., D. R. P. 96657; C. 1898 II, 157).

## 10. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_{10}H_{23}O$ .

1. **Aminoderivate des 2.6-Dimethyl-octanols-(2)**  $C_{10}H_{23}O = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**8-Amino-2.6-dimethyl-octanol-(2), Dimethyl-[[ $\beta$ -amino- $\delta$ -methyl-n-hexyl]-carbinol**  $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

a) Oxydihydrorhodinamin  $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln der äther. Lösung des Rhodinamins (S. 227) mit gepulvertem Ätzkali (BOUVEAULT, Bl. [3] 29, 1049). — Etwas zähe Flüssigkeit. Kp<sub>15</sub>: 140°. D<sub>4</sub> 0,910.

b) Oxydihydromenthonylamin  $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (?). Zur Konstitution vgl. WALLACH, A. 296, 129. — B. Entsteht in geringer Menge neben Menthonylamin (S. 227) bei der Reduktion von Menthonitril (Bd. II, S. 456) mit Natrium und Alkohol (W., A. 278, 315). — Flüssig. Kp: 252–255° (W., A. 278, 315). — Gibt mit salpetriger Säure 2.6-Dimethyl-octandiol-(2.8) (Bd. I, S. 495) (W., A. 296, 130).

2. **Aminoderivat des 4-Methyl-nonanols-(6) oder des 4-Methyl-3-äthyl-heptanols-(2)**  $C_{10}H_{23}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

**4-Amino-4-methyl-nonanol-(6) oder 4-Amino-4-methyl-3-äthyl-heptanol-(2), Diäthyl-diacetonalkamin**  $C_{10}H_{23}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH(CH_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des aus Methylpropylketon und alkoholischem Ammoniak entstehenden Aminoketons  $C_{10}H_{23}ON$  (S. 326) mit Natriumamalgam in schwach Mineralsaurer Lösung (W. TRAUBE, B. 43, 3304). — Flüssig. Kp<sub>15</sub>: 136° (teilweise Zers.).

### b) Aminoderivat einer Monoxy-Verbindung $C_nH_{2n}O$ .

**Aminoderivat des 2.6-Dimethyl-hepten-(1)-ols-(4)**  $C_9H_{19}O = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**6-Dimethylamino-2.6-dimethyl-hepten-(1)-ol-(4)**  $C_{11}H_{25}ON = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Schütteln des Jodmethylats des N-Methyl-triacetonalkamins (Syst. No. 3105) in wäßr. Lösung mit Silberoxyd und Kochen der entstandenen Lösung (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 96657; C. 1898 II, 157). — Dickes Öl. Kp: 204–208°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Geht durch Methylierung und Zers. des Jodmethylats mit Silberoxyd unter Abspaltung von Trimethylamin in 2.6-Dimethyl-heptadien-(1.6)-ol-(4) (Bd. I, S. 456) über.

## 2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

### Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_2$ .

#### 1. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_3H_8O_2$ .

1. **Aminoderivate des Propandiols-(1.2)**  $C_3H_8O_2 = CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**3-Amino-propandiol-(1.2),  $\gamma$ -Amino-propylenglykol,  $\beta,\gamma$ -Dioxy-propylamin**  $C_3H_8O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch längeres Kochen von N-[ $\beta,\gamma$ -Dibrom-

propyl]-acetamid mit Wasser (CHIARI, *M.* 19, 576). — *Darst.* Durch Vermischen von 1 Tl. Glycid (Syst. No. 2380) mit 100 Tln. 25%iger Ammoniaklösung (L. KNOBB, Ed. KNOBB, *B.* 32, 752; L. K., D. R. P. 107510; C. 1900 I, 1087). — Sehr zähflüssiges Öl von schwach basischem Geruch und stark alkalischer Reaktion.  $K_{p_{238}}$ : 238–239°;  $K_{p_{264}}$ : 264–265° (nicht völlig unzersetzt);  $D_4^{20}$ : 1,1752; leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol;  $n_D^{20}$ : 1,49 (L. K., Ed. K.). Zieht aus der Luft Wasser und  $CO_2$  an (L. K., Ed. K.). — Gibt mit salpetriger Säure Glycerin (CH.). Liefert mit Schwefelkohlenstoff bei

100° 2-Mercapto-5-oxymethyl-oxazolin  $HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \begin{matrix} H_2C \\ | \\ N \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C \cdot SH$  (Syst. No. 4300) (MAQUENNE,

ROUX, *C. r.* 134, 1590; *A. ch.* [8] 1, 120). — Oxalat. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: ca. 69–74° (L. K., Ed. K.). — Pikrolonats. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $2C_4H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. F: 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CH.).

$\gamma$ -Methylamino-propylenglykol, Methyl- $[\beta, \gamma$ -dioxy-propyl]-amin  $C_4H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Eintropfen von Glycid in Methylaminlösung unter Kühlung, neben anderen Produkten (L. KNOBB, Ed. KNOBB, *B.* 32, 754). — Öl.  $K_{p_{248}}$ : 239–241°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol. Nimmt aus der Luft Wasser und  $CO_2$  auf. — Pikrolonats. Syst. No. 3561.

$\gamma$ -Dimethylamino-propylenglykol, Dimethyl- $[\beta, \gamma$ -dioxy-propyl]-amin  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen  $\gamma$ -Chlorpropylenglykol und Dimethylamin (ROTH, *B.* 15, 1153). Aus Glycid und 33%iger Dimethylaminlösung unter starker Kühlung (L. KNOBB, Ed. KNOBB, *B.* 32, 756). — Sirup.  $K_p$ : 216–217° (R.);  $K_{p_{248}}$ : 220° (korr.) (L. K., Ed. K.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (R.). — Pikrolonats. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $2C_6H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Flocken. Leicht löslich in Wasser (R.).

Trimethyl- $[\beta, \gamma$ -dioxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, Homoisomuscarin  $C_6H_{13}O_2N = HO \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von  $\gamma$ -Chlorpropylenglykol mit wasserfreiem Trimethylamin (V. MEYER, *B.* 2, 187) oder mit einer wäßr. Trimethylaminlösung (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 100) oder mit einer alkoh. Trimethylaminlösung im geschlossenen Rohr auf 100° (E. SCHMIDT, *A.* 337, 102). Das Jodid entsteht aus 3-Dimethylamino-propandiol-(1.2) und Methyljodid (L. KNOBB, Ed. KNOBB, *B.* 32, 756). — Die freie Base ist nicht bekannt. Das Chloroplatinat gibt beim Eindampfen mit Salpetersäure das Platinsalz  $[Cl(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H]_2 + PtCl_4$  (Syst. No. 376) (E. SCH., *A.* 337, 106). Beim Erhitzen des Chlorids mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entstehen Trimethyl- $[\beta, \gamma$ -dijod-propyl]-ammoniumjodid und Trimethyl- $[\beta$ -jod-oxy-propyl]-ammoniumjodid (E. SCH., *A.* 337, 105). Beim Kochen des Chlorids mit Barytwasser entsteht Trimethylamin (V. M.). Kocht man das Chlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht Trimethyl- $[\beta, \gamma$ -diacetoxy-propyl]-ammoniumchlorid (E. SCH., *A.* 337, 104). — Physiologische Wirkung des Homoisomuscariens: H. MEYER, bei E. SCHMIDT, *A.* 337, 48; *Ar.* 242, 711. — Salze.  $C_6H_{13}O_2N \cdot Cl$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (E. SCH., *A.* 337, 103). —  $C_6H_{13}O_2N \cdot I$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 133–134° (L. K., Ed. K., *B.* 32, 756). —  $C_6H_{13}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Orangefarbene Kristalle (aus Wasser) (V. M.); citronengelbe Prismen (E. SCH.). F: 155° (E. SCH.). Schmilzt bei etwa 190° zu einem dunkelgelben Öl (V. M.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (E. SCH.) und in absol. Alkohol (V. M.). —  $2C_6H_{13}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Tafeln (H.). F: 230° (E. SCH.), Leicht löslich in heißem Wasser (E. SCH.).

Trimethyl- $[\beta, \gamma$ -diacetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd  $C_{10}H_{21}O_5N = HO \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen des Trimethyl- $[\beta, \gamma$ -dioxy-propyl]-ammoniumchlorids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (E. SCHMIDT, *A.* 337, 104). —  $2C_{10}H_{21}O_5N \cdot Cl + PtCl_4$ . Hellrote Flitter. F: 235–236°.

$\gamma$ -Äthylamino-propylenglykol, Äthyl- $[\beta, \gamma$ -dioxy-propyl]-amin  $C_6H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf  $\gamma$ -Amino-propylenglykol (CHIARI, *M.* 19, 579). Aus Glycid und gekühlter Äthylaminlösung (L. KNOBB, Ed. KNOBB, *B.* 32, 757). — Farblose dicke Flüssigkeit.  $K_{p_{141}}$ : 141–142° (CH.);  $K_{p_{248}}$ : 244–247° (L. K., Ed. K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (CH.). — Pikrolonats. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

$\gamma$ -Äthylamino-propylenglykol-diacetat, Äthyl- $[\beta, \gamma$ -diacetoxy-propyl]-amin  $C_8H_{17}O_5N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Eintragen des Äthylaminopropylenglykols in die 3-fache Menge Essigsäureanhydrid (CHIARI, *M.* 19, 581). — Flüssig.  $K_{p_{189}}$ : 189–190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol.

$\gamma$ -Diäthylamino-propylenglykol, Diäthyl- $[\beta, \gamma$ -dioxy-propyl]-amin  $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Chlorpropylenglykol mit

Diäthylamin (ROTH, B. 15, 1151). Aus Diäthylamin und feuchtem Glycid (L. KNOBB, ED. KNOBB, B. 32, 757). — Sirup. Kp: 233–235° (R.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform (R.). — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $2\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rotgelbe Tafeln (R.).

Triäthyl- $[\beta,\gamma\text{-dioxy-propyl}]\text{-ammoniumhydroxyd}$   $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{HO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . B. Das Chlorid entsteht durch Erhitzen von  $\gamma\text{-Chlor-propylen glykol}$  mit Triäthylamin im geschlossenen Rohr auf 100° (BIENENTHAL, B. 33, 3500). Man erhält die freie Base durch Zerlegen des Chlorids in wäbr. Lösung mit Silberoxyd. — Die wäbr. Lösung der freien Base reagiert alkalisch, zerlegt Metallsalze, wirkt ätzend und zersetzt sich beim Eindampfen unter Entwicklung von Triäthylamin. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroplatinat  $2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Tafeln (aus Alkohol). F: 215,5°.

Tripropyl- $[\beta,\gamma\text{-dioxy-propyl}]\text{-ammoniumhydroxyd}$   $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N} = \text{HO}\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . B. Das Chlorid entsteht durch Erhitzen von  $\gamma\text{-Chlor-propylen glykol}$  mit Tripropylamin im geschlossenen Rohr auf 140° (BR., B. 33, 3501). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Chloraurat  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Nadeln. F: 94–95°.

N-Nitro- $\gamma\text{-methylamino-propylen glykol}$ , Methyl- $[\beta,\gamma\text{-dioxy-propyl}]\text{-nitramin}$   $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ .

Über eine Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , die vielleicht diese Konstitution besitzt, vgl. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

## 2. Aminoderivate des Propandiols-(1.3) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 = \text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ .

2-Amino-propandiol-(1.3),  $\beta\text{-Amino-trimethylenglykol}$ ,  $\beta,\beta'\text{-Dioxy-isopropylamin}$   $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . B. Neben etwas Isopropylamin und Ammoniak, bei der Reduktion von Dioxyaetonoxim (Bd. I, S. 848) mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (PILOTY, RUFF, B. 30, 1665, 2061). — Äußerst hygroskopisch. — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, das Pikrat, Platin- und Golddoppelsalz auch in Alkohol (P., R., B. 30, 2061). —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Nadeln oder spitze Blättchen (aus Alkohol). F: 95–97°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (P., R., B. 30, 1665). —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Derbe Blättchen (aus absol. Alkohol) (P., R., B. 30, 2062). — Oxalat  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Schillernde Blättchen (aus Alkohol). F: 200° (Zers.) (P., R., B. 30, 2062).

$\beta\text{-Methylamino-trimethylenglykol}$  (P)  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  (?). B. Entsteht neben viel  $\gamma\text{-Methylamino-propylen glykol}$  durch Eintropfen von Glycid in gekühlte Methylaminlösung (L. KNOBB, ED. KNOBB, B. 32, 755). — Ist nur in Form seines Pikrolonats (s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561) bekannt.

## 2. Aminoderivat einer Dioxy-Verbindung $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

Aminoderivat des 2-Methyl-propandiols-(1.3)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 = (\text{HO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ .

2-Amino-2-methyl-propandiol-(1.3),  $\beta\text{-Amino-}\beta\text{-methyl-trimethylenglykol}$   $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = (\text{HO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$ . B. Bei der Reduktion von 2 Nitro-2-methyl-propandiol-(1.3) (Bd. I, S. 480) mit Zinn und Salzsäure (PILOTY, RUFF, B. 30, 2067). Bei der Reduktion der aus 2-Nitro-2-methyl-propandiol-(1.3) und Bromwasserstoff erhältlichen Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NBr}$  (Bd. I, S. 480) mit Natrium und Alkohol (DEMJEANOW, H. 35, 25; C. 1903 I, 816). — Krystallinische, äußerst hygroskopische Masse, die nicht ganz wasserfrei erhalten werden konnte (P., R.). Schmilzt zwischen 60° und 95° (P., R.). Kp<sub>16,5</sub>: 154° (P., R.). Löst Cu(OH)<sub>2</sub> und Ag<sub>2</sub>O (aus letzterer Lösung scheidet sich bald Ag ab), sowie in geringer Menge AgCl (P., R.). FEHLINGSche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert (P., R.). —  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Prismatische Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 91–92°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (P., R.). —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 225°. Fast unlöslich in kaltem absol. Alkohol (P., R.). — Oxalat  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 215°. Schwer löslich in absol. Alkohol (P., R.). —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rote Prismen (D.).

## 3. Aminoderivat einer Trioxy-Verbindung.

Aminoderivat des 2-Methylol-propandiols-(1.3)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3 = (\text{HO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ .

2-Amino-2-methylol-propandiol-(1.3), Tris-[oxymethyl]-carbin-amin,  $[\beta,\beta',\beta'']\text{-Tri-oxo-tert-butyl-amin}$   $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = (\text{HO}\cdot\text{CH}_2)_3\text{C}\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus 2-Nitro-2-methylol-propan-



diol-(1.3) (Bd. I, S. 520) durch rauchende Jodwasserstoffsäure oder durch Zinn und Salzsäure (PILOTY, RUFF, B. 30, 1665, 2062). — Spieße bezw. Nadeln (aus Alkohol). F: 167–168°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, schwer in Aceton [unter Zers. (?)], sehr wenig in Äther. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Löst  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , jedoch nicht  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . — Reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht. —  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$ . Trigonale (TÄUBER, Z. Kr. 33, 87; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 244) Krystalle. F: ca. 149°. Zersetzt sich bei ca. 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. —  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} + \text{HI} + \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ . Reguläre Rhombendodekaeder (TÄUBER, Z. Kr. 33, 87; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 238) (aus Alkohol). Schmilzt lufttrocken bei 105°, alkoholfrei bei 188–189°. —  $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Sechseckige Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 167°. Zersetzt sich bei ca. 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in absol. Alkohol. — Oxalat  $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 188°.

**O.O'.O''-Triacetylderivat des Tris-[oxymethyl]-carbin-amins, Tris-[acetoxy-methyl]-carbin-amin**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2)_3\text{C} \cdot \text{NH}_2$ . — Hydrochlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N} + \text{HCl}$ . B. Beim 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-2-methylol-propandiol-(1.3) mit Essigsäureanhydrid und Eisessig auf dem Wasserbade, neben der leichter löslichen Tetraacetylverbindung (s. u.) (PILOTY, RUFF, B. 30, 2065). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol-Äther oder Alkohol-Äther). F: 132–133°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Essigester und Aceton, schwer in Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit ein in Wasser schwer lösliches Öl, welches bei der Destillation im Vakuum in die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_8$  (s. u.) übergeht.

Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_8$ , vielleicht  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Bei der Destillation

des bei der Einw. von Natriumnitrit auf salzsaures Tris-[acetoxy-methyl]-carbin-amin entstehenden Öles im Vakuum (PILOTY, RUFF, B. 30, 2066). — Dicke farblose Flüssigkeit von brennendem Geschmack.  $K_{\text{p}00}$ : 174–176°.

**O.O'.O''-N-Tetraacetylderivat des Tris-[oxymethyl]-carbin-amins**  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2)_3\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Siehe oben die Triacetylverbindung. — Derbe, breite Nadeln (aus Wasser) bezw. sehr feine Nadeln (aus Äther). F: 114–115° (P., R., B. 30, 2066). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin.

#### 4. Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen.

**Aminoderivate von Pentantetrolen-(1.2.3.4)**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_3 \cdot \text{CH}_2$ .

**5-Amino-pentantetrole-(1.2.3.4)**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ .

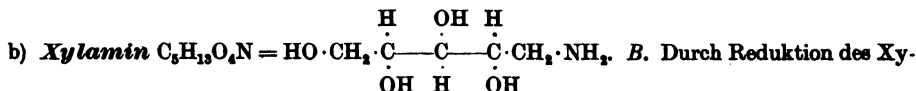
a) **Arabinamin**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . B. Durch Reduktion des

Arabinoseoxims (Bd. I, S. 864) in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. (ROUX, C. r. 136, 1079; A. ch. [8] 1, 161). — Weiße Krystallmasse von beißendem und gleichzeitig schwach süßem Geschmack. F: 98–99°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol.  $[\alpha]_D^{25}$ : –4,58° (in Wasser; c = 5,46). Zieht aus der Luft  $\text{CO}_2$  an. — Gibt mit Kalk eine Verbindung, die durch Wasser zersetzt wird und in Alkohol unlöslich ist. Die wäbr. Lösung löst Silberoxyd zu einer in der Hitze Spiegelbildung zeigenden Flüssigkeit. Reduziert in wäbr. Lösung nicht Fehlingsche Lösung. Bildet mit Jod in wäbr. Lösung Jodoform. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° n-Amylamin. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$ . Blättchen. F: 137–138°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} + \text{HI}$ . Blättchen. F: 190–191°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Oxalat  $2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Nadeln. F: 189° bis 190°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.  $[\alpha]_D^{25}$ : –13,5° (in Wasser; c = 5). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangegelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Arabinaminderivat des Acetylacetons**  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Kochen von Arabinamin mit einem Überschuß von Acetylaceton (ROUX, C. r. 136, 1081; A. ch. [8] 1, 174). — Nadeln. F: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

**Oxalsäure-bis-arabinamid**  $C_{12}H_{24}O_{10}N_4 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen des neutralen Oxalats des Arabinamins (Roux, C. r. 136, 1080; A. ch. [8] 1, 170). — Blättchen. F: 217–218°.

**Harnstoff aus Arabinamin**  $C_8H_{16}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus schwefelsaurem Arabinamin und KCNO (Roux, C. r. 136, 1080; A. ch. [8] 1, 171). — Nadeln. F: 152–153°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.



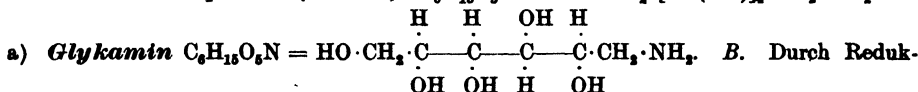
loseoxims (Bd. I, S. 868) in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. (Roux, C. r. 136, 1081; A. ch. [8] 1, 177). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ : – 8,52° (in Wasser; c = 5,28). — Ähnelt in seinem chemischen Verhalten dem Arabinamin, bildet indes mit Kalk eine alkohollösliche Verbindung. —  $C_5H_{10}O_4N + HCl$ . Nadeln (aus Methylalkohol). Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol. —  $C_5H_{10}O_4N + HI$ . Nadeln. F: 206°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ : – 12,50° (in Wasser; c = 8).

## 5. Aminoderivate der Pentaoxy-Verbindungen.

**Aminoderivate der Pentaoxy-Verbindungen**  $C_6H_{14}O_5$ .

1. **Aminoderivate von Hexanpentolen-(1.2.3.4.5)**  $C_6H_{14}O_5 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2$ .

**6-Amino-hexanpentole-(1.2.3.4.5)**  $C_6H_{15}O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .



tion von Glykosoxim (Bd. I, S. 902) in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. (MAQUENNE, Roux, C. r. 132, 981; Bl. [3] 25, 588; Roux, A. ch. [8] 1, 78). Bei der Reduktion von Glykosoxim in Wasser mit metallischem Calcium (NEUBERG, MARX, C. 1907 I, 1322). Bei der Reduktion des Isoglykosamins (Syst. No. 360) in Wasser mit Natriumamalgam, neben Mannamin (MAQUENNE, C. r. 137, 659; Bl. [3] 29, 1217). — Farblose Krystallmasse von beißendem und gleichzeitig schwach süßem Geschmack. Schmilzt gegen 128° (R., A. ch. [8] 1, 86). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (M., R., C. r. 132, 981; Bl. [3] 25, 589; R., A. ch. [8] 1, 85).  $[\alpha]_D^{20}$ : – 7,95° (in Wasser; c = 10) (M., R., Bl. [3] 25, 589; R., A. ch. [8] 1, 85). Ist eine starke Base. Zieht in wäbr. Lösung aus der Luft  $CO_2$  an (R., A. ch. [8] 1, 86). Macht aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei, neutralisiert Säuren und kann mit ihnen titriert werden (R., A. ch. [8] 1, 86). Zersetzt die meisten Metallsalze in derselben Weise wie Ammoniak (M., R., C. r. 132, 982; Bl. [3] 25, 590; R., A. ch. [8] 1, 87). Die wäbr. Lösung nimmt je nach ihrer Konzentration mehr oder weniger Ätzkalk auf; die Lösung wird durch Alkohol gefällt, koaguliert beim Erhitzen und verflüssigt sich beim Erkalten wieder, ohne indessen ganz klar zu werden (R., A. ch. [8] 1, 88). — Reduziert nicht FEHLINGSCHE Lösung (M., R., C. r. 132, 981; Bl. [3] 25, 590; R., A. ch. [8] 1, 89). Bei der Einw. von Bromwasser oder von Natriumhypobromit entsteht zunächst Glykose, die dann unter Bildung von Oxalsäure weiteroxydiert wird (R., A. ch. [8] 1, 95). Gibt beim Erwärmen seiner wäbr. Lösung mit Jod Jodoform (M., R., C. r. 132, 982; Bl. [3] 25, 590; R., A. ch. [8] 1, 89). Über die Einw. von salpetriger Säure vgl. R., A. ch. [8] 1, 96. Glykamin liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 130° 1-Amino-hexan (R., A. ch. [8] 1, 98). Wird durch rauchende Salzsäure bei 125° oder durch siedende konz. Kalilauge nicht verändert (R., A. ch. [8] 1, 88). Gibt beim Erhitzen seiner wäbr. Lösung mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 100° oder beim Kochen mit einer Pyridinlösung von Phenylsenföl die Verbindung  $SC \begin{matrix} \text{NH} \cdot CH_2 \\ | \\ O - CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH \end{matrix}$  (Syst. No. 4300) (MAQUENNE, Roux, C. r. 134, 1591; R., A. ch. [8] 1, 112).

$Cu_2C_6H_{11}O_5N + aq$ . Hellblaue rechtwinklige Blättchen. Verliert das Krystallwasser bei 105°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (Roux, C. r. 134, 291; A. ch. [8] 1, 92).

Oxalat  $2C_6H_{15}O_5N + C_2H_2O_4$ . Sechseckige glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei  $180^\circ$  und geht dabei unter Abspaltung von Wasser in das Oxalsäure-diglykamid (s. u.) über (M., R., C. r. 132, 982; R., A. ch. [8] 1, 89). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $2C_6H_{15}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Orange gelbe Prismen. F:  $116-118^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (R., C. r. 134, 292; A. ch. [8] 1, 91).

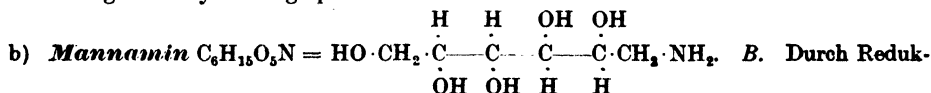
Glykaminderivat des Acetylacetons  $C_{11}H_{21}O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Glykamin mit Acetylaceton (Roux, A. ch. [8] 1, 109). — Nadeln. F:  $172^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Pentaacetylglykamin  $C_{16}H_{25}O_{10}N = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Kochen von Glykamin mit Acetylchlorid (Roux, C. r. 134, 292; A. ch. [8] 1, 111). —  $C_{16}H_{25}O_{10}N + HCl$ . Nadeln. F:  $170^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Chloroform. Ließ sich von den niedriger acetylierten Produkten nicht völlig befreien.

Hexaacetylglykamin  $C_{16}H_{25}O_{11}N = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Glykamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Roux, C. r. 134, 292; A. ch. [8] 1, 110). — Sechseckige Blättchen. F:  $70^\circ$ . Unzersetzt destillierbar. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

Oxalsäure-bis-glykamid  $C_{14}H_{23}O_{12}N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Schmelzen des oxalsäuren Glykamins (s. o.) (MAQUENNE, Roux, C. r. 132, 982; R., A. ch. [8] 1, 100). Durch Kochen von Glykamin mit Oxalester (R., A. ch. [8] 1, 100). — Nadeln mit  $1\frac{1}{4}H_2O$ . Wird bei  $110^\circ$  wasserfrei (R.). Schmilzt wasserfrei bei  $178^\circ$  (R.). In Wasser leichter löslich als in Alkohol (R.).

Harnstoff aus Glykamin  $C_7H_{15}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Glykamin in n-Schwefelsäure mit Kaliumcyanat auf dem Wasserbade (Roux, C. r. 134, 292; A. ch. [8] 1, 102). — Nadeln. F:  $149^\circ$ . Löslich in Wasser in allen Verhältnissen, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Essigester und Chloroform.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-12,50^\circ$  (in Wasser;  $c = 2$ ). — Reduziert FEHLING'sche Lösung nicht. Wird durch Barytwasser bei  $100^\circ$  unter Rückbildung von Glykamin gespalten.

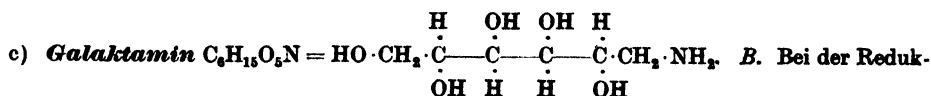


tion des Mannosoxims (Bd. I, S. 908) in verd. schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam bei einer  $20^\circ$  nicht übersteigenden Temp. (Roux, C. r. 138, 504; Bl. [3] 31, 601). Bei der Reduktion des Isoglykossamins (Syst. No. 360) in Wasser mit Natriumamalgam, neben Glykamin (MAQUENNE, C. r. 137, 659; Bl. [3] 29, 1217). — Farblose Krystallmasse von stark beißendem und ziemlich süßem Geschmack. F:  $139^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-2^\circ$  (in Wasser;  $c = 10$ ) (R.). —  $C_6H_{15}O_5N + HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). —  $2C_6H_{15}O_5N + H_2SO_4$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — Oxalat.  $2C_6H_{15}O_5N + C_2H_2O_4$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $186^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+4,25^\circ$  (in Wasser;  $c = 10$ ). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Oxalsäure-di-mannamid (s. u.) über (R.). —  $2C_6H_{15}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Prismen. Schwer löslich in Alkohol (R.).

Mannaminderivat des Acetylacetons  $C_{11}H_{21}O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Mannamin mit Acetylaceton (Roux, C. r. 138, 505; Bl. [3] 31, 604). — Nadeln. F:  $172^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol.

Oxalsäure-bis-mannamid  $C_{14}H_{23}O_{12}N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen des oxalsäuren Mannamins (s. o.) über seinen Schmelzpunkt (Roux, C. r. 138, 505; Bl. [3] 31, 603). — Sechseckige Blättchen. F:  $218^\circ$  bis  $219^\circ$ . Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser.

Harnstoff aus Mannamin  $C_7H_{15}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus schwefelsaurem Mannamin und  $KCNO$  (Roux, C. r. 138, 505; Bl. [3] 31, 604). — Nadeln. F:  $97-98^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.



tion von Galaktoseoxim (Bd. I, S. 917) in fast neutraler Lösung mit Natriumamalgam unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung (Roux, C. r. 135, 691; A. ch. [8] 1, 127). — Farblose Krystallmasse. Schmilzt gegen  $136^\circ$  (R., A. ch. [8] 1, 132). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol (R.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-2,77^\circ$  (in Wasser;  $c = 8,992$ ) (R., A. ch. [8] 1, 132).

Löst sich in wäbr. Kupfersulfatlösung; aus dieser Lösung wird kein festes Kupfersalz erhalten (R., *A. ch.* [8] 1, 133). Die wäbr. Lösung nimmt Kalk auf unter Bildung von durch Alkohol fällbaren Calciumverbindungen (Roux, *A. ch.* [8] 1, 133). — Spaltet beim Erhitzen auf 105° Ammoniak ab (R., *A. ch.* [8] 1, 132). —  $C_6H_{15}O_5N + HCl + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). —  $2C_6H_{15}O_5N + H_2SO_4$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — Oxalat  $2C_6H_{15}O_5N + C_2H_2O_4 + 2H_2O$ . Nadeln. F: 129—130°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in siedendem Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ : -11,28° (in Wasser;  $c = 8,1944$ ). Wird bei 100° wasserfrei, ebenso durch Ausfällen einer Lösung in 60-volumprozentigem Alkohol mit 95%igem Alkohol. Das wasserfreie Salz (aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver) schmilzt bei 200° (R.). —  $2C_6H_{15}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (R.).

Harnstoff aus Galaktamin  $C_6H_{15}O_5N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus schwefelsaurem Galaktamin und KCNO (Roux, *C. r.* 135, 692; *A. ch.* [8] 1, 138). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ : -12,50° (in Wasser;  $c = 2$ ).

## 2. Aminoderivat eines Hexanpentols mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen $C_6H_{14}O_5 = C_6H_5(OH)_5$ .

Aminohekanpentol mit unbekannter Stellung der funktionellen Gruppen, Dulcitanamin  $C_6H_{15}O_5N = C_6H_5(OH)_5 \cdot NH_2$ . B. Man erhitzt 6 Stdn. lang 1 Tl. Dulcitanchlorhydrin (Bd. I, S. 546) mit 10 Tln. alkoh. Ammoniak auf 100°, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit absol. Alkohol aus, fügt zur alkoh. Lösung das doppelte Volumen Äther, wodurch salzsaures Dulcitanamin gefällt wird; das freie Dulcitanamin wird aus dem salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschieden (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 197). — Dulcitanamin ist beinahe fest, stark alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die Salze krystallisieren schwer. —  $C_6H_{15}O_5N + HCl$ . Nadeln. Fast in jedem Verhältnisse löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisiert nur schwer aus diesen Lösungen. —  $2C_6H_{15}O_5N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und in Wasser, unlöslich in Äther.

## E. Oxo-amine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Amine sind.)

### 1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

#### a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n} O$ .

##### 1. Aminoderivate des Äthanals $C_2H_4O = CH_3 \cdot CHO$ .

Aminoäthanal, Aminoacetaldehyd, Äthylalamin  $C_2H_5ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CHO$ . B. Man trägt die abgekühlte Mischung von 3 Tln. Aminoacetal (S. 308) in 1 Tl. Wasser tropfenweise in 18 Tle. stark gekühlte Salzsäure (D: 1,19) ein und läßt 4—5 Stdn. stehen (E. FISCHER, *B.* 26, 93). Entsteht (als solcher oder in Form seines Halbacetals) aus salzsaurem Glykokollester durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung unter Kühlung (NEUBERG, KANSKY, *B.* 41, 959; *Bio. Z.* 20, 451; E. F., *B.* 41, 1021). Bei der Oxydation von Allylamin mit Ozon in salzsaurer Lösung (neben Formaldehyd) (HARRIES, REICHARD, *B.* 37, 613)<sup>1)</sup>. Beim oxydativen Abbau von Isoserin  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  durch Einw. des elektrischen Gleichstroms (N., *Bio. Z.* 17, 277) oder durch Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat (N., *Bio. Z.* 20, 532). Beim oxydativen Abbau von  $\alpha$ - $\beta$ -Diamino-propionsäure durch Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat (N., *Bio. Z.* 20, 535). Beim Erhitzen von 2,5-Dioxy-piperazin (Syst. No. 3529) mit konzentrierter Schwefelsäure (E. FISCHER, *B.* 27, 171). — Freier Aminoacetaldehyd ist in alkalischer und in verd. saurer Lösung sehr unbeständig, gegen konz. Säuren aber sehr beständig, kann z. B. mit rauchender Chlorwasserstoffsäure oder konz. Schwefelsäure stundenlang ohne Veränderung auf 100° erhitzt werden (E. F., *B.* 26, 94, 95; 27, 171 Anm.). Verwandelt sich unter dem Einfluß

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlussstermin (1. I. 1910) erschienene Abhandlung von HARRIES, PETERSEN, *B.* 43, 635.

von Bromwasserstoff in das (krystallisierte) Dioxypiperazin (E. F., B. 27, 169; Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 77557; *Frdl.* 4, 1204). Polymerisiert sich bei der Einw. verd. Natronlauge zu einem amorphen Prod. (N., Ka., *Bio. Z.* 20, 455). Reduziert stark FEHLINGSche Lösung (E. F., B. 26, 93, 95). Wird von Brom zu Glykokoll oxydiert (E. F., B. 26, 95). Liefert bei der Oxydation mit Natronlauge und Quecksilberchlorid Pyrazin (Syst. No. 3469) (GABRIEL, PINKUS, B. 26, 2207). Entwickelt beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak (E. F., B. 26, 94). Läßt sich durch Cyanwasserstoff usw. in Isoserin überführen (N., MAYER, *Bio. Z.* 3, 117). — Gibt mit Benzolsulphhydroxamsäure in alkal. Lösung Aminoacetylhydroxamsäure  $H_2N \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$  (ANGELI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 17 II, 365). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Glyoxal-bis-phenylhydrazon (E. F., B. 26, 95). — Nach Verfütterung von Aminoacetaldehyd (an Kaninchen) wurde Pyrazin in geringer Menge aus dem Harn isoliert (KIKKOJI, N., *Bio. Z.* 20, 463).

Das Hydrochlorid ist gummiartig, zerfließlich, sehr leicht löslich in absol. Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (E. FISCHER, B. 26, 95). —  $2 C_2H_5ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Prismen oder Tafeln (aus wenig heißem Wasser). F: 125°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (HARRIES, REICHARD, B. 37, 614). —  $2 C_2H_5ON + 2 HCl + PtCl_4 + 2 CH_3 \cdot OH$ . Gelbe mikroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (E. F., B. 26, 94). —  $2 C_2H_5ON + 2 HCl + PtCl_4 + 2 C_2H_5 \cdot OH$ . Gelbe mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (E. F., B. 26, 93).

**Aminoacetaldehyd-diäthylacetal, Amino-acetal,  $\beta,\beta$ -Diäthoxy-äthylamin, Acetylal-amin**  $C_6H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Entsteht neben Diacetylamin und Triacetylamin (S. 311) aus Chloracetal  $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$  und  $NH_3$  (WOHL, B. 21, 617; WOLFF, B. 21, 1482; 26, 1832; vgl. auch WOLFF, MARBURG, A. 363, 179), am besten bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Chloracetal mit 20 Tln. gesättigten alkoh. Ammoniaks auf 130° (MARCKWALD, B. 25, 2355); durch Zusatz von Natriumjodid wird die Reaktion beschleunigt (WOHL, B. 39, 1953). Durch Reduktion des Nitroacetals  $O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$  mit Natrium und siedendem absol. Alkohol (LOSANITSCH, B. 42, 4049). Man reduziert salzsauren Glykokoll-ester mit Natriumamalgam in schwach salzsaure Lösung unter Kühlung und behandelt das Reduktionsprodukt (Aminoacetaldehyd bezw. sein Halbacetal) mit alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, B. 41, 1021). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit (WOLFF, B. 21, 1482). Kp: 163° (WOLFF, B. 21, 1482). Flüchtig mit Wasserdampf (WOHL, B. 21, 617). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (WOLFF, B. 21, 1482). Zieht Kohlendioxyd an; die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (WOLFF, B. 21, 1482). — Wird durch kalte konz. Salzsäure zu Aminoacetaldehyd verseift (E. FISCHER, B. 26, 93). Liefert beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110–190° oder beim Erhitzen (des Platinchlorid- oder Quecksilberchlorid-Doppelsalzes) mit Salzsäure Pyrazin (WOLFF, B. 21, 1483; 26, 1831, 1832). — Hydrochlorid. Nadeln (WOHL, MARCKWALD, B. 23, 568). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_2H_5O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser oder Alkohol) (WOLFF, B. 21, 1483). Ändert bei 150–160° die Farbe und verkohlt bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen (LOSANITSCH). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (WOHL, B. 21, 618).

**Methylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Methylamino-acetal, Methyl-acetylal-amin**  $C_7H_{17}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Erhitzen von Chloracetal mit Methylaminlösung (neben Methyl-diacetylamin) (KNORR, B. 32, 729). — Kp: 167°.

**Dimethylamino-acetaldehyd, Dimethyl-äthylal-amin**  $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei Einw. von Salzsäure auf Dimethylaminoacetal (s. u.) (STOEMER, PRALL, B. 30, 1514). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_4H_9ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln. F: 121–122°. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

**Dimethylamino-acetaldehyd-dimethylacetal**  $C_8H_{19}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von Dimethylamin auf Bromacetaldehyd-dimethylacetal in Benzol bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTER, B. 35, 602). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 137,5°. Leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien. Bleibt beim Erhitzen auf 180° unverändert. — Reduziert (im Gegensatz zu Dimethylamino-acetaldehyd-diäthylacetal) weder FEHLINGSche Lösung noch Silberlösung. — Chloraurat. Krystalle.

**Dimethylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Dimethylamino-acetal, Dimethyl-acetylal-amin**  $C_8H_{19}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei 15-stdg. Erhitzen von 33%iger wäßr. Dimethylaminlösung mit Chloracetal unter Druck auf 100° (STOEMER, PRALL, B. 30, 1513). Bei der Destillation von Dimethyl-propyl-acetyl-ammoniumhydroxyd (S. 310) (St., P.). — Leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von intensiv fischigem Geruch. Färbt sich allmählich gelb. Kp: 170–171°. D<sup>20</sup>: 0,885. Leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien. — Silberlösung wird in der Kälte, FEHLINGSche Lösung in der

Wärme leicht reduziert. — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_6H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Hellgelbe Blättchen. F: 78–79°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser. —  $2C_6H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln. F: 92°. Löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

**Trimethyl-äthylal-ammoniumhydroxyd, Betinaldehyd**  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ . B. Beim Verseifen seines Diäthylacetals (s. u.) mit Barytwasser (BERLINERBLAU, B. 17, 1143; vgl. E. FISCHER, B. 27, 166; NOTHNAGEL, B. 26, 804; Ar. 232, 301) oder mit rauchender Salzsäure (E. F., B. 26, 469; vgl. auch B., B. 17, 1141, 1843). — Wird durch Silberoxyd zu Betain oxydiert (E. F., B. 27, 167). Ist beständig gegen siedende Basen (E. F., B. 27, 167). Einw. von Phenylhydrazin: B.; N. — Physiologisches Verhalten: H. MEYER bei NOTHNAGEL, B. 26, 803; Ar. 232, 305 und bei E. SCHMIDT, A. 337, 47; SCHMIEDEBERG bei E. FISCHER, B. 27, 166. — Salze. Chlorid. Nadeln (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig in Aceton, Essigester, fast unlöslich in Äther (E. F., B. 26, 469). —  $C_6H_{13}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (N.). —  $2C_6H_{13}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe (B.) bzw. orangefarbene (N.) Krystalle. —  $2C_6H_{13}ON \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Morgenrote Krystalle (aus Wasser) (E. F., B. 26, 469; 27, 166; N., Ar. 232, 301 Anm.). Monoklin prismatisch (RINNE, B. 26, 470; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 102). Wird bei 100–105° wasserfrei (E. F., B. 26, 470; 27, 166; N.). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser (E. F., B. 26, 469).

Als Hydrat  $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$  ist von manchen Autoren ein Oxydationsprodukt des Cholins („Cholin-Muscarin“) (S. 280) formuliert worden.

**Trimethyl-acetätyl-ammoniumhydroxyd**  $C_9H_{21}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Das Jodid entsteht durch erschöpfende Methylierung von Aminoacetal mittels Methyljodids (E. FISCHER, B. 26, 468). Das Chlorid bzw. Bromid entsteht aus Chloracetal (BERLINERBLAU, B. 17, 1141) bzw. Bromacetal (LOCHERT, Bl. [3] 3, 858) und Trimethylamin. — Salze. Chlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (E. F.). — Bromid. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (L.). —  $C_9H_{21}O_2N \cdot I$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (E. F.). —  $C_9H_{21}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Citrongelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (B.). —  $2C_9H_{21}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Tief orangegelbe Säulen und Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (B.; E. F.; NOTHNAGEL, B. 26, 803; Ar. 232, 300). —  $2C_9H_{21}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$ . Säulen. Verliert das Krystallwasser bei 100° noch nicht (N.).

**Methyläthylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Methyläthylamino-acetal, Methyl-äthyl-acetätyl-amin**  $C_9H_{19}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei der Destillation von Methyläthylacetalylammoniumhydroxyd (STOERMER, PRALL, B. 30, 1507). — Öl. Kp: 179–180°. Riecht unangenehm. Leicht löslich, auch in Wasser. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_9H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Hellgelbe Nadeln. F: 61°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Diäthylamino-acetaldehyd, Diäthyl-äthylal-amin**  $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CHO$ . B. Bei Einw. von Salzsäure auf Diäthylaminoacetal (ST., P., B. 30, 1506). —  $C_8H_{17}ON + HCl$ . Zerfließliche Blättchen. F: 111–112°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen. F: 96°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. —  $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbbraune Nadeln oder Schuppen. F: 156°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

**Diäthylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Diäthylamino-acetal, Diäthyl-acetätyl-amin**  $C_{10}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Chloracetal mit 2 Mol.-Gew. Diäthylamin 7 Stdn. unter Druck auf 130° (ST., P., B. 30, 1505). — Öl. Riecht fischig. Kp: 194–195°. D<sup>16</sup>: 0,863. Leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien. — Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung kaum in der Wärme reduziert. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Methyl-diäthyl-acetätyl-ammoniumhydroxyd**  $C_{11}H_{23}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Das Jodid entsteht aus Diäthylaminoacetal und Methyljodid (ST., P., B. 30, 1506). — Die Base liefert bei der Destillation Methyläthylamino-acetal. — Jodid.  $C_{11}H_{23}O_2N \cdot I$ . Weiße Nadeln. Sehr hygroskopisch. F: 62°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

**Triäthyl-äthylal-ammoniumhydroxyd**  $C_9H_{19}O_2N = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ . B. Das Chlorid entsteht, wenn man Triäthylacetalylammoniumjodid (S. 310) durch AgCl in Triäthylacetalylammoniumchlorid überführt und dieses mit konz. Salzsäure verseift (ST., P., B. 30, 1507). — Wird durch Silberoxyd zu Triäthyl-carboxymethyl-ammoniumhydroxyd oxydiert. Natriumamalgam in schwach saurer Lösung reduziert das Chlorid zu Triäthyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-ammoniumsalz. — Salze.  $C_9H_{19}ON \cdot Cl$ . Rötlichgelbe Krystalle. F: 87° bis 88°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst.

No. 523. —  $C_9 H_{13} ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Hellgelbe Krystalle. F:  $140^\circ$ . Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. —  $2 C_9 H_{13} ON \cdot Cl + PtCl_4 + 2 H_2 O$ . Orangerote Krystalle. Zersetzt sich bei ca.  $198^\circ$ . Löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Triäthyl-acetalyl-ammoniumjodid  $C_3 H_7 O_2 NI = (C_3 H_7)_3 NI \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5)_2$ . B. Beim Erwärmen von Diäthylaminoacetal mit  $C_2 H_5 I$  auf  $100^\circ$  (St., P., B. 30, 1506). — F:  $78^\circ$ .

Propylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Propylamino-acetal, Propyl-acetalyl-amin  $C_5 H_{11} O_2 N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5)_2$ . B. Durch 6-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Propylamin mit 1 Mol.-Gew. Chloracetal im geschlossenen Rohr auf  $120-130^\circ$  (PAAL, VAN GEMBER, Ar. 246, 307). — Flüssig. Kp:  $185-192^\circ$ . —  $C_5 H_{11} O_2 N + HCl$ . Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F:  $103-105^\circ$ . — Saures Oxalat  $C_5 H_{11} O_2 N + C_2 H_2 O_4$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). F:  $175^\circ$ .

Methylpropylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Methylpropylamino-acetal, Methyl-propyl-acetalyl-amin  $C_{10} H_{23} O_2 N = (CH_3)(C_3 H_7)N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5)_2$ . B. Bei der Destillation von Methyl-dipropyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd (STOERMER, PRALL, B. 30, 1513). — Flüssig. Kp:  $193-195^\circ$ . — Reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, FEHLINGSche Lösung auch beim Kochen sehr wenig. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_{10} H_{23} O_2 N + HCl + AuCl_3$ . Hellgelbe Nadeln. F:  $38-39^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser.

Dimethyl-propyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd  $C_{11} H_{23} O_2 N = (CH_3)_2(C_3 H_7)N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5)_2$ . B. Das Jodid entsteht aus Methylpropylaminoacetal und  $CH_3 I$  (St., P., B. 30, 1513). — Die Base gibt bei der Destillation Dimethylaminoacetal. — Jodid  $C_{11} H_{23} O_2 N \cdot I$ . Derbe rechteckige Krystalle. Sehr zerfließlich.

Dipropylamino-acetaldehyd, Dipropyl-äthylal-amin  $C_9 H_{17} ON = (C_3 H_7)_2 N \cdot CH_2 \cdot CHO$ . B. Bei Einw. von Salzsäure auf Dipropylaminoacetal (s. u.) (St., P., B. 30, 1511). —  $C_9 H_{17} ON + HCl$ . F:  $111-112^\circ$ . — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_9 H_{17} ON + HCl + AuCl_3$ . Krystalle. F:  $73-74^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther, schwer in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Dipropylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Dipropylamino-acetal, Dipropyl-acetalyl-amin  $C_{12} H_{27} O_2 N = (C_3 H_7)_2 N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5)_2$ . B. Beim 8-stdg. Erhitzen von Dipropylamin mit Chloracetal auf  $140-150^\circ$  (St., P., B. 30, 1510). — Flüssig. Färbt sich allmählich gelblich. Kp:  $223^\circ$ . D $^{20}_4$ : 0,857. Löslich in viel Wasser. Scheidet sich beim Erwärmen aus der wäßr. Lösung milchig aus. — Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte kaum, beim Erwärmen leicht, FEHLINGSche Lösung auch nicht bei längerem Kochen reduziert. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Dipropylamino-acetaldehyd-semicarbazon  $C_9 H_{20} ON_4 = (C_3 H_7)_2 N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man behandelt das erwärmte Gemisch von salzsaurem Dipropylaminoacetaldehyd und salzsaurem Semicarbazid mit konz. Natronlauge (St., P., B. 30, 1511). — Krystalle (aus Äther). F:  $147^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Stark basisch.

Methyl-dipropyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd  $C_{13} H_{29} O_2 N = (CH_3)(C_3 H_7)_2 N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5)_2$ . B. Das Jodid entsteht aus Dipropylaminoacetal und  $CH_3 I$  (St., P., B. 30, 1510). — Die Base liefert bei der Destillation Methylpropylaminoacetal. — Jodid  $C_{13} H_{29} O_2 N \cdot I$ . Gelblichweiße Krystalle. F:  $79-80^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Benzol.

Tripropyl-äthylal-ammoniumchlorid  $C_{11} H_{25} ONCl = (C_3 H_7)_3 NCl \cdot CH_2 \cdot CHO$ . B. Man führt das (nur als Sirup erhaltene) Jodpropylat des Dipropylaminoacetals in das Chlorpropylat über und verseift das letztere mit Salzsäure (St., P., B. 30, 1510, 1511). — Blättchen. F:  $95-96^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. —  $C_{11} H_{25} ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbbraunes krystallinisches Pulver. F:  $135^\circ$ . Löslich in Alkohol, schwer in Wasser. —  $2 C_{11} H_{25} ON \cdot Cl + PtCl_4 + 4 H_2 O$ . Rotbraune Nadeln. Erweicht bei  $110^\circ$  im Krystallwasser und schmilzt bei  $180-183^\circ$  unter Zers.

Butylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Butylamino-acetal, Butyl-acetalyl-amin  $C_{10} H_{23} O_2 N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5)_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Butylamin und 1 Mol.-Gew. Chloracetal im geschlossenen Rohr bei  $120-130^\circ$  (PAAL, VAN GEMBER, Ar. 246, 311). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von widerlichem, an ranzige Butter erinnerndem Geruch. Kp:  $207-210^\circ$ . — Saures Oxalat  $C_{10} H_{23} O_2 N + C_2 H_2 O_4$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). Bräunt sich bei  $184^\circ$ , schmilzt bei  $190^\circ$ .

Isoamylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Isoamylamino-acetal, Isoamyl-acetalyl-amin  $C_{11} H_{25} O_2 N = C_5 H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5)_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Isoamylamin und 1 Mol.-Gew. Chloracetal im geschlossenen Rohr bei  $120-130^\circ$  (P., VAN G., Ar. 246, 313). — Öl. Kp:  $215-220^\circ$ . —  $C_{11} H_{25} O_2 N + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther).

F: 33°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Saures Oxalat  $C_{11}H_{25}O_4N + C_2H_2O_4$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 204°.

**Allylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Allylamino-acetal, Allyl-acetetyl-amin**  $C_9H_{19}O_3N = CH_2:CH:CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Allylamin und 1 Mol.-Gew. Chloracetal im geschlossenen Rohr bei 120–130° (P., VAN G., *Ar.* 246, 309). — Öl. Kp: 184–187°. —  $C_9H_{19}O_3N + HCl$ . Nadeln, Tafeln oder Blätter (aus Alkohol + Äther). F: 110–112°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Saures Oxalat  $C_9H_{19}O_3N + C_2H_2O_4$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 175°.

**[Methyl-(β-allyl-äthyl)-amino]-acetaldehyd-diäthylacetal, [Methyl-(β-allyl-äthyl)-amino]-acetal, Methyl-(β-allyl-äthyl)-acetetyl-amin**  $C_{13}H_{25}O_3N = CH_2:CH:CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Man verreibt 1 Mol.-Gew. Piperidinoacetal-jodmethylat (Syst. No. 3038) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. feuchtem Silberoxyd und destilliert die erhaltene Ammoniumbase (STOERMER, BURKERT, *B.* 28, 1248). — Kp: 220°. Riecht fischartig. —  $C_{13}H_{25}O_3N + HCl + AuCl_3$ . Öl.

**Bis-[β-β-diäthoxy-äthyl]-amin, Diacetetyl-amin**  $C_{15}H_{27}O_4N = NH[CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$ . B. Man erhitzt 60 g reines Chloracetal und 45 g bei 0° gesättigtes, absol.-alkoh. Ammoniak in geschlossenen Röhren zuerst 20 Stdn. auf 115–120° und dann 20 Stdn. auf 125–130° (Ölbadtemp.); nebenher entstehen Triacetetylamin und wenig Acetetylamin (WOLFF, MARBURG, *A.* 363, 179; vgl. W., *B.* 21, 1482). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp<sub>10</sub>: 133° (korr.) (W., M.); Kp<sub>20</sub>: 173–174° (W.); Kp<sub>45</sub>: 260–262° (korr.) (geringe Zers.) (W., M.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,939 (W., M.). Löst sich in 2½ Vol. Wasser von 0° und in 3 Vol. Wasser von 19°; die Löslichkeit fällt mit steigender Temp. noch weiter (W.; W., M.); in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform (W.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4248 (W., M.). Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch (W.). — Liefert mit konz. Salzsäure bei Zimmertemp. das salzsaure Dioxymorpholin  $NH < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 \cdot CH(OH) \end{smallmatrix} > O$  (Syst. No. 4243) (W., M.). Beim Erhitzen mit Hydroxylamin und sehr verd. Salzsäure auf 90–100° entsteht Glyoxim (W., M.). Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure das N-Nitroso-diacetetylamin (S. 312) (W., M.). Beim Kochen mit Acetanhydrid wird eine bei etwa 290° siedende Acetylverbindung gebildet (W., M.). — Saures Oxalat  $C_{15}H_{27}O_4N + C_2H_2O_4$ . Blätter (aus absol. Alkohol). F: 174–175° (Zers.). Löslich in etwa 9 Tln. siedendem und in 23 Tln. kaltem Wasser; löslich in ca. 80 Tln. kaltem Alkohol (W., M.). —  $2 C_{15}H_{27}O_4N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). F: 121°. Zersetzt sich beim Eindampfen der wäbr. Lösung unter Abscheidung eines in heißem Wasser sehr schwer löslichen Salzes, das in zinnoberroten Nadeln krystallisiert (W.).

**Methyl-bis-[β-β-diäthoxy-äthyl]-amin, Methyl-diacetetyl-amin**  $C_{13}H_{25}O_4N = CH_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$ . B. Durch Erhitzen von Chloracetal mit Methylaminlösung, neben Methylacetetylamin (KNORE, *B.* 32, 729). — Kp<sub>244</sub>: 220–222°.

**Tris-[β-β-diäthoxy-äthyl]-amin, Triacetetyl-amin**  $C_{15}H_{27}O_4N = N[CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_3$ . B. Man erhitzt 60 g reines Chloracetal mit 45 g bei 0° gesättigtem absol.-alkoh. Ammoniak in geschlossenen Röhren zuerst 20 Stdn. auf 115–120° und dann weitere 20 Stdn. auf 125–130° (Ölbadtemp.); nebenher entstehen Diacetetylamin und wenig Acetetylamin (WOLFF, MARBURG, *A.* 363, 179). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp<sub>10</sub>: 173° (korr.); Kp<sub>45</sub>: 302–304° (korr.) (geringe Zers.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,958. Löslich in 25 Tln. Wasser von 0° in 76 Tln. Wasser von 19°. Mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4322. Schwache Base. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Chlorwasserstoffsäure auf 60–70° das Trimorpholin

$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \quad \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \quad \text{N} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$  (Syst. No. 4473). —  $2 C_{15}H_{27}O_4N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orange bis braunrot gefärbte Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 136° (Zers.). Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger in Wasser.

**Ureido-acetaldehyd-diäthylacetal, Ureido-acetal, N-Acetetyl-harnstoff**  $C_9H_{15}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei kürzerem Erwärmen von salzsaurem Amino-acetal mit einem geringen Überschuß von Kaliumcyanat (MARCKWALD, *B.* 25, 2357). — F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Äther, schwerer in Chloroform, schwer in Äther

und Ligroin. — Beim Erwärmen mit etwas Schwefelsäure entsteht μ-Imidazol  $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{CO}$  (Syst. No. 3559).

**N.N'-Diacetyl-thioharnstoff**  $C_{13}H_{25}O_4N_2S = SC[NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$ . B. Bei mehrstündigem Kochen von Aminoacetal mit einem geringen Überschuß von CS<sub>2</sub> (MARCKWALD, *B.* 25, 2356). — Krystalle (aus Ligroin). F: 54°.



**N-Nitroso-propylaminoacetal**  $C_7H_{15}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ .  
*B.* Auf Zusatz von Natriumnitrit zur gekühlten, verd.-schwefelsauren Lösung des Propylaminoacetals (PAAL, VAN GEMMER, *Ar.* 246, 308). — Gelbes dickflüssiges Öl. Siedet bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt.

**N-Nitroso-butylaminoacetal**  $C_{10}H_{21}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ .  
*B.* Auf Zusatz von Natriumnitrit zur gekühlten, verd.-schwefelsauren Lösung des Butylaminoacetals (P., VAN G., *Ar.* 246, 312). — Bräunliches dickes Öl.

**N-Nitroso-isoamylaminoacetal**  $C_{11}H_{23}O_3N_2 = C_6H_{11} \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . Gelbliches Öl. Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser (P., VAN G., *Ar.* 246, 314).

**N-Nitroso-allylaminoacetal**  $C_7H_{13}O_3N_2 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . Bräunlichgelbes dickliches Öl. Siedet nicht unzersetzt (P., VAN G., *Ar.* 246, 310).

**N-Nitroso-diacetetylamin**  $C_{12}H_{20}O_5N_2 = ON \cdot N[CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$ . *B.* Aus 30 g Diacetetylamin in 40 g Eisessig und 50 g Wasser mit 12 g Natriumnitrit in 40 g Wasser unter Eiskühlung (WOLFF, MARBURG, *A.* 363, 196). — Dickflüssiges Öl.  $K_{p12}$ : 162° (korr.).  $D_{20}^{25}$ : 1,015. Löslich in 73 Vol. Wasser von 0°, in 144 Vol. Wasser von 19°. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin.  $n_D^{20}$ : 1,4397.

## 2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_3H_6O$ .

### 1. *Aminoderivate des Propanals* $C_3H_6O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$ .

#### 2-Amino-propanale, $\alpha$ -Amino-propionaldehyde $C_3H_7ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CHO$ .

*a) d- $\alpha$ -Amino-propionaldehyd* (Konfiguration dem d-Alanin entsprechend)  $C_3H_7ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CHO$ . *B.* Man reduziert d-Alanin-äthylester mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung, behandelt das Reduktionsprodukt mit alkoh. Salzsäure und verseift das entstandene d- $\alpha$ -Amino-propionaldehyd-diäthylacetal durch Salzsäure (E. FISCHER, KAMETAKA, *A.* 365, 8, 10). — Reduziert stark FEHLINGSche Lösung.

**Diäthylacetal**  $C_7H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Reduktion von d-Alanin-äthylester mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung und Behandlung des Reduktionsproduktes mit alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, KAMETAKA, *A.* 365, 7). — Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 165–166° (unter partieller Racemisierung);  $K_{p11}$ : 55–56°.  $D_{20}^{20}$ : 0,902. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.  $n_D^{20}$ : 1,41955. In freiem Zustande schwach linksdrehend, in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. Für 0,1850 g freies d- $\alpha$ -Amino-propionaldehyd, gelöst in 1,4 ccm n-Salzsäure + 0,4 ccm Wasser, ist  $[\alpha]_D^{20}$  (berechnet für salzsaures Salz): +14,3°. — Neutrales Oxalat  $2C_3H_7ON + C_2H_2O_4 + C_2H_5O$ . Blättchen (aus Äther). Schmilzt gegen 176° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat *s.* bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

*b) dl- $\alpha$ -Amino-propionaldehyd*  $C_3H_7ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CHO$ . *B.* Entsteht (als solcher oder in Form seines Halbacetals) bei der Reduktion von dl-Alanin-äthylester mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung (NEUBERG, KANSEY, *B.* 41, 962; *Bio. Z.* 30, 456). Bei der Oxydation von  $\gamma$ -Amino- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -butylen  $C_9H_9 \cdot CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$  (Syst. No. 1709) mit Ozon in salzsaurer Lösung (neben Benzaldehyd) (HARRIES, REICHARD, *B.* 37, 615). — Reduziert stark FEHLINGSche Lösung (N., K.; H., R.). Wird durch Alkali und Quecksilberchlorid in 2,5-Dimethyl-pyrazin (Syst. No. 3469) übergeführt (N., K.). — Hydrochlorid. Nadeln (H., R.).

**3-Amino-propanal,  $\beta$ -Amino-propionaldehyd**  $C_3H_7ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Durch Verseifen seines Diäthylacetals (*s.* u.) mit wäßr. Oxalsäure oder konz. Salzsäure (WOHL, WOHLBERG, *B.* 34, 1917). — Der Aldehyd zersetzt sich bei dem Versuch, ihn in freier Form zu isolieren. Reduziert ammoniakalische Silberlösung, nicht aber FEHLINGSche Lösung. — Saures Oxalat  $C_3H_7ON + C_2H_2O_4 + H_2O$ . Krystalle (aus Wasser + Alkohol + Äther). Wird im Vakuum über  $P_2O_5$  bei 40° wasserfrei.  $F$ : 98°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther. —  $2C_3H_7ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus wenig Wasser + Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich, außer in Wasser.

**$\beta$ -Amino-propionaldehyd-diäthylacetal,  $\gamma$ , $\gamma$ -Diäthoxy-propylamin**  $C_7H_{15}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Neben Bis- $[\gamma$ , $\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin  $HN[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$  (S. 313) durch 8-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit dem 10-fachen Vol. gesättigten alkoh. Ammoniaks auf 115–118° (Ölbadtemp.) (WOHL, WOHLBERG, *B.* 34, 1916). — Schwer bewegliche, basisch riechende Flüssigkeit.  $K_{p12}$ : 80°.  $D_{20}^{20}$ : 0,9359. Leicht mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther.

**$\beta$ -Methylamino-propionaldehyd-diäthylacetal**, Methyl- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin  $C_8H_{15}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Neben Methyl-bis- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin  $CH_3 \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$  aus  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal und Methylamin in Benzol bei 125–135° (WOHL, JOHNSON, *B.* 40, 4713). — Bewegliches Öl von aminartigem Geruch. Sehr leicht löslich. Reagiert stark alkalisch.

**$\beta$ -Äthylamino-propionaldehyd**  $C_6H_{11}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Spaltung von  $\beta$ -Äthylamino-propionaldehyddiäthylacetal mit rauchender Salzsäure (WOHL, LOSANTTSCH, *B.* 38, 4172). Durch Einw. von Salzsäure auf den trimolekularen  $\beta$ -Äthylamino-propionaldehyd (s. u.) (W., L.). — Der bei der Einw. von Kaliumcarbonat auf das Hydrochlorid freiwerdende Aldehyd geht sofort in die trimolekulare Form über. —  $C_6H_{11}ON + HCl$ . Eisblumenartige Krystalle (aus wenig Wasser + Alkohol). *F.*: 265–265,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol.

Trimolekularer  $\beta$ -Äthylamino-propionaldehyd  $(C_6H_{11}ON)_3 = (C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO)_3$ . *B.* Durch Zerlegen des Hydrochlorids der monomolekularen Form mit Kaliumcarbonat (W., L., *B.* 38, 4172). — Sirup. Nicht flüchtig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther, Chloroform. Sehr beständig. Wird beim Erhitzen im Vakuum auf 180° nicht wesentlich verändert. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung, nicht aber FEHLINGSche Flüssigkeit. Färbt fuchsin-schweifige Säure rot. Liefert mit Salzsäure das Hydrochlorid der monomolekularen Form zurück.

**$\beta$ -Äthylamino-propionaldehyd-diäthylacetal**, Äthyl- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin  $C_8H_{17}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Neben Äthyl-bis- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin  $C_2H_5 \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$  durch Einw. von Äthylamin auf  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal in Benzol bei 135–140° (WOHL, HERZBERG, LOSANTTSCH, *B.* 38, 4163, vgl. 4615; W., L., *B.* 38, 4171). — Aminartig riechendes Öl. *Kp.*<sub>15</sub>: 82,5–83,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien. Reagiert stark alkalisch.

**Bis- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin**  $C_{14}H_{29}O_4N = HN[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$ . *B.* Neben dem entsprechenden primären und tertiären Amin bei 8–10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit 6 Mol.-Gew. Ammoniak in absol. Alkohol auf 110–112° (Ölbadtemp.) (WOHL, HERZBERG, LOSANTTSCH, *B.* 38, 4161, vgl. 4615; W., L., *B.* 40, 4685). — Farblose, bläulich fluoreszierende Flüssigkeit, die mit der Zeit schwach gelblich wird (W., L.). *Kp.*<sub>15</sub>: 157°; *D*<sub>20</sub>: 0,9466; schwer löslich in Wasser; mischbar mit organischen Solvenzien (W., H., L.). — Bei der Einw. rauchender Salzsäure entsteht

**$\Delta^2$ -Tetrahydropyridin-aldehyd-(3)**  $HN \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - C(CHO) \end{array} \text{CH}$  (Syst. No. 3180) (W., H., L.; W., L.). — Die Salze kristallisieren meist gut (W., H., L.).

**Methyl-bis- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin**  $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$ . *B.* Neben  $\beta$ -Methylamino-propionaldehyd-diäthylacetal durch Erhitzen von  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit Methylamin in Benzol auf 125–135° (WOHL, JOHNSON, *B.* 40, 4713). — Fast farbloses, mit der Zeit gelb werdendes Öl von aminartigem Geruch. *Kp.*<sub>15</sub>: 112°. Fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Aceton. Reagiert stark alkal.; löst sich aber in konz. Salzsäure nur langsam unter Erwärmung. — Durch Einwirkung rauchender Salzsäure entsteht N-Methyl- $\Delta^2$ -tetrahydropyridin-aldehyd-(3) (Syst. No. 3180).

**Äthyl-bis- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin**  $C_{10}H_{21}O_2N = C_2H_5 \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$ . *B.* Neben  $\beta$ -Äthylamino-propionaldehyd-diäthylacetal durch 6–8-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit Äthylamin in Benzol auf 135–140° (WOHL, HERZBERG, LOSANTTSCH, *B.* 38, 4163; vgl. 4615). — Ziemlich dickflüssiges, allmählich gelb, schließlich rot werdendes Öl. *Kp.*<sub>15</sub>: 95°; *Kp.*<sub>15</sub>: 159°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien. — Bei der Einw. rauchender Salzsäure entsteht N-Äthyl- $\Delta^2$ -tetrahydropyridin-aldehyd-(3) (Syst. No. 3180). —  $2C_{10}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 92–93° (korr.) (Zers.).

**Tris- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin**  $C_{18}H_{35}O_6N = N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_3$ . *B.* Neben dem entsprechenden sekundären und primären Amin beim Erhitzen von  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit alkoh. Ammoniak auf 110–112° (Ölbadtemp.) (WOHL, LOSANTTSCH, *B.* 40, 4685; W., GROSSE, *B.* 40, 4719). — Citronengelbes dickflüssiges Öl. *Kp.*<sub>15</sub>: 209° bis 210°; *Kp.*<sub>15</sub>: 127–128° (W., L.). Schwimmt auf Wasser, ohne sich merklich darin zu lösen; mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (W., L.).

**Methyl-tris- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd**  $C_{11}H_{25}O_7N = CH_3 \cdot N(OH) \cdot [CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_3$ . *B.* Das Jodid entsteht durch Anlagerung von Methyljodid an Tris- $[\gamma,\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin (WOHL, GROSSE, *B.* 40, 4720). — Durch Eindampfen der wäsr. Lösung des Chlorids mit einem Tropfen Salzsäure im Vakuum bei 50° entsteht unter Abspaltung von Acrolein N-Methyl- $\Delta^2$ -tetrahydropyridin-aldehyd-(3) (Syst. No. 3180). — Salze. Chlorid. Äußerst zerfließliche Krystalle. —  $C_{11}H_{25}O_7N \cdot I$ . Krystalle (aus

siedendem Äther). F: 93,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in absol. Äther; unlöslich in Ligroin und Petroläther. —  $C_{12}H_{15}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . F: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

$\beta$ -Acetamino-propionaldehyd-diäthylacetal, N-[ $\gamma$ -Diäthoxy-propyl]-acetamid  $C_9H_{19}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Eintropfen von 15 g Essigsäureanhydrid zu einer mit Natriumcarbonat versetzten Lösung von 10 g  $\beta$ -Amino-propionaldehyd-diäthylacetal in 20 cm Wasser (WOHL, WOHLBERG, B. 34, 1921). — Gelbliches Öl. D<sup>17</sup>: 0,9937. Unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich. Zersetzt sich beim Erwärmen.

$\beta$ -Ureido-propionaldehyd-diäthylacetal, N-[ $\gamma$ -Diäthoxy-propyl]-harnstoff  $C_8H_{17}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Eindampfen der schwach alkalisch gemachten Lösung von salzsauerm  $\beta$ -Amino-propionaldehyd-diäthylacetal mit KCNO (WOHL, WOHLB., B. 34, 1920). — Etwas zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). F: 61°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol; löslich in Äther, Petroläther, unlöslich in Benzol.

## 2. Aminoderivate des Propanons $C_3H_7O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Amino-propanon, Amino-aceton, Acetonyl-amin  $C_3H_7ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei 4-stdg. Kochen von 20 g Acetonylphthalimid  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)$  (Syst. No. 3211) mit 140 cm 20%iger Salzsäure (GABRIEL, PINKUS, B. 26, 2198; vgl. auch G., COLMAN, B. 35, 3806). Bei allmählichem Eintragen von 8,7 g Isonitrosoaceton in ein gekühltes Gemisch aus 45 g krystallisiertem Zinnchlorür und 65 cm Salzsäure (D: 1,19) (G., P.). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. Isonitrosoaceton in 10 Tln. Wasser und 4 Tln. Eisessig mit 2 Tln. Zinkstaub (G., P.). Durch Reduktion von Nitroaceton (LUCAS, B. 32, 3181). Aminoaceton soll nach CH. CLOEZ (A. ch. [6] 9, 159) auch bei der Einw. von trockenem Ammoniak auf Chloraceton entstehen; vgl. dagegen aber G., P., B. 26, 2197. — Nicht in freier Form isoliert. — Reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte (G., P.). Bei der Oxydation in alkal. Lösung durch Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, rotes Blutlaugensalz, Kupfersalze, Wasserstoffsuperoxyd usw. entsteht 2,5-Dimethyl-pyrazin (Syst. No. 3469) (G., P.; G., D. R. P. 76086; *Frdl.* 4, 1205). Beim Eintragen des Hydrochlorids in gekühlte 33%ige Kalilauge erhält man die Verbindung  $C_6H_9N_2$  (s. u.) (G., COLMAN; vgl. auch G., B. 41, 1129). Das Hydrochlorid gibt beim Stehen mit Cyanwasserstoff in absol. Alkohol die Verbindung  $C_6H_9N_2$  (s. u.) (G., B. 38, 752). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Kaliumrhodanid in Wasser entsteht 2-Mercapto-4-methyl-imidazol  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C - NH \\ | \quad \quad \quad | \\ HC - N \end{matrix} > C \cdot SH$  (Syst. No. 3562)

(G., P.). Mit Benzaldehyd in verd. Natronlauge wird 2-Methyl-5-styryl-pyrazindihydrid (?)  $CH_3 \cdot C \begin{matrix} N - CH_2 \\ | \quad \quad | \\ CH_2 - N \end{matrix} > C \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  (?) (Syst. No. 3485) gebildet (ALEXANDER, M. 25, 1074). Phenylhydrazin erzeugt Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon (G., P.). —  $C_3H_7ON + HCl$ . Tafeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 75°. Äußerst hygroskopisch (G., Co.; vgl. A.). — Aminoaceton-natrium-pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_3H_7ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln oder Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 188° bis 189° unter Schäumen. Sehr leicht löslich in Wasser (G., P.).

Verbindung  $C_6H_9N_2$ . B. Beim Eintragen von Aminoaceton-Hydrochlorid in gekühlte 33%ige Kalilauge (GABRIEL, COLMAN, B. 35, 3807; vgl. G., B. 41, 1129). — Oktaederähnliche Krystalle (aus Essigester). F: 115–116°. Leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion. — Reduziert Fehling'sche Lösung nicht. Löst sich weder zu 2,5-Dimethyl-pyrazin oxydieren noch zu 2,5-Dimethyl-piperazin reduzieren. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Aminoaceton zurück. — Oxalat  $C_6H_9N_2 + C_2H_2O_4$ . Radialfaserige Kugeln resp. Nadeln. F: 176–177° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat  $C_6H_9N_2 + 2 C_2H_3O_7N_5$ . Hellgelbe Nadeln. Sintert von 160° an, schmilzt zwischen 163° und 168° unter Zers. —  $C_6H_9N_2 + HCl + AuCl_3$ . Schief abgeschnittene, schwefelgelbe Prismen. —  $2 C_6H_9N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangerote Blättchen.

Verbindung  $C_6H_9N_2$  [oder  $(C_6H_9N_2)_x$ ]. B. Beim 8-tägigen Stehen von Aminoaceton-Hydrochlorid mit Cyanwasserstoff in absol. Alkohol (GABRIEL, B. 38, 753). — Krystallpulver (aus Wasser). Sintert bei ca. 180° unter Gelbfärbung, schmilzt bei 190–192° unter Aufschäumen. — Spaltet sich mit heißem Wasser partiell in die Komponenten.

Dimethylamino-aceton, Dimethyl-acetonyl-amin  $C_5H_{11}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Chloraceton in eine 30%ige wäbr. Lösung von Dimethylamin (STOERMER, DZIMSKI, B. 28, 2223). Entsteht auch, wenn man Dimethyl-isoamyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd destilliert (STR., POGGE, B. 29, 873). — Flüssig.

Kp: 123°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (Str., D.). Läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in Dimethylamino-trimethylcarbinol  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$  überführen (RIEDEL, D. R. P. 169819; C. 1906 I, 1586). —  $C_5H_{11}ON + HCl + AuCl_3$ . Gelber kristallinischer Niederschlag. F: 145–146°. —  $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 176° unter Zers. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

**Dimethylamino-acetoxim, Dimethyl- $[\beta$ -oximino-propyl]-amin**  $C_5H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Dimethylaminoaceton, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (STOERMER, DZIMSKI, B. 28, 2224). — Nadeln (aus Benzol). F: 99°. Sublimierbar. Leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol.

**Trimethyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd**  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Chlorid entsteht beim Einleiten von trockenem Trimethylamin in eine durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von 1 Tl. trockenem Chloraceton in 30 Tln. absol. Äthers; man läßt einige Stunden stehen (NIEMILOWICZ, M. 7, 242). Es entsteht auch durch Zusatz der berechneten Menge Chloraceton zu einer 33%igen Lösung von Trimethylamin in absol. Alkohol unter Abkühlung; man läßt 2 Tage lang stehen (E. SCHMIDT, FURNÉE, Ar. 236, 344). Das Bromid wird aus Bromaceton und Trimethylamin gewonnen (BRENDLER, TAFEL, B. 31, 2683). Das Jodid bildet sich aus Dimethylaminoaceton und Methyljodid (STOERMER, DZIMSKI, B. 28, 2224). — Chlorid, Koprinchlorid  $C_5H_{11}ON \cdot Cl$ . Krystalle (N.; E. SCH., F.). Sehr hygroskopisch; leicht löslich in absol. Methylalkohol und Äthylalkohol (N.). Gibt Fällungen mit Phosphormolybdaten, Phosphorwolframat, Tannin usw. (N.). Bewirkt zentrale, vom Gehirn absteigende Narkose; in großen Gaben wirkt es beim Frosch curareartig (H. MEYER, Ar. 236, 338; vgl. EXNER, M. 7, 247). — Bromid  $C_5H_{11}ON \cdot Br$ . Nadeln (beim Verdunsten der konz. alkoh. Lösung in einer Äther-Atmosphäre). An der Luft zerfließlich. Schmilzt bei 190° zu einer braunen Flüssigkeit, aus der bei 195–200° ein gelbes Öl unter Hinterlassung von Tetramethylammoniumbromid abdestilliert. Leicht löslich in Alkohol. Liefert bei der Einw. von Bromwasser ein Perbromid, das sich zu Trimethylbromacetonyl-ammoniumbromid (s. u.) zersetzt (B., T.). — Jodid  $C_5H_{11}ON \cdot I$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther (Str., D.). — Chlorosaurat  $C_5H_{11}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Hellgoldgelbe Nadeln oder dicke Säulen. F: 139,5° (N.). Schwer löslich in Wasser (E. SCH., F.). — Chloroplatinat  $2C_5H_{11}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbrote Nadeln (N.). F: 238–240° (E. SCH., F.). Schwer löslich in kaltem Wasser (N.).

**Trimethyl-bromacetonyl-ammoniumbromid**  $C_5H_{11}ONBr_2 = CH_3 \cdot Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$ . B. Durch Zufügen von Bromwasser zur wäBr. Lösung des Trimethyl-acetonyl-ammoniumbromids und Zersetzen des hierbei ausfallenden rotgelben kristallinischen Perbromids (BRENDLER, TAFEL, B. 31, 2685). — Zerfließliche Krystallmasse (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Beim Erwärmen färbt sich die wäBr. Lösung intensiv gelb und dann braun, während viel Trimethylamin entweicht.

**Oxim des Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorids, Trimethyl- $[\beta$ -oximino-propyl]-ammoniumchlorid, Koprinchloridoxim**  $C_5H_{11}ON_2Cl = CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$ . B. Aus Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorid und Hydroxylamin (E. SCHMIDT, FURNÉE, Ar. 236, 345). — Farblose Säulen. F: 212°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Konnte einmal (unter nicht näher festgestellten Versuchsbedingungen) durch Natriumamalgam in alkoh.-essigsaurer Lösung zu Trimethyl- $[\beta$ -amino-propyl]-ammoniumchlorid (S. 260) reduziert werden; meist aber bewirkt Natriumamalgam nur Verseifung zu Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorid. Liefert bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid ein isomeres Umlagerungsprodukt (s. u.), während die meisten anderen Agenzien (Salzsäure, Schwefelsäure, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid), welche sonst Umlagerung der Oxime hervorrufen, hier nicht oder in anderer Weise einwirken. Kalte rauchende Salzsäure sowie konz. Schwefelsäure bei 100° verseifen zu Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorid. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade liefern das Acetylderivat; während Acetylchlorid bei 100° im Rohr nicht reagiert und mit Essigsäureanhydrid bei 150° im geschlossenen Rohr teilweise Verkohlung und Abspaltung von Trimethylamin eintritt. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade gibt das Benzoylderivat (Syst. No. 929) (E. SCH., F.). — Physiologische Wirkung: H. MEYER, Ar. 236, 338. —  $C_5H_{11}ON_2 \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. F: 170–171°. Wird beim Umkrystallisieren zersetzt (E. SCH., F.). —  $2C_5H_{11}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbrote Krystalle. F: 206°. Wird beim Erwärmen in Lösung zersetzt (E. SCH., F.).

**Verbindung**  $C_5H_{11}ON_2Cl$ . B. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das in Phosphorylchlorid gelöste Oxim des Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorids unter Eiskühlung (E. SCH., F., Ar. 236, 352). — Chlorosaurat und Chloroplatinat entwickeln beim Erwärmen mit Barytwasser starken Geruch nach rohem Acetamid. —  $C_5H_{11}ON_2 \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. F: 128°. —  $2C_5H_{11}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Nadeln. F: 227°.

**Acetylderivat des Oxims des Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorids, Trimethyl- $[\beta$ -acetoximino-propyl]-ammoniumchlorid**  $C_5H_{17}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot$

$CH_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot Cl$ . *B.* Aus dem Oxim des Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorids durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (E. SCH., F., *Ar.* 236, 350, 351). — Strahlig krystallinische Masse. —  $C_8H_{17}O_2N_3 \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. *F*: 120–122°.

**Diäthylamino-aceton**, Diäthyl-acetonyl-amin  $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Chloraceton in 2 Mol.-Gew. mit Äther verd. Diäthylamin (STOERMER, DZIMSKI, *B.* 28, 2226). — Flüssig. Siedet bei 155–156° (unter geringer Bräunung).  $Kp_{16}$ : 64°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. —  $C_7H_{15}ON + HCl$ . —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 176°.

**Diäthylamino-acetoxim**, Diäthyl-[ $\beta$ -oximino-propyl]-amin  $C_7H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Nadeln (aus Alkohol + Wasser). *F*: 49°. Sehr leicht löslich in Alkohol usw. Flüchtig mit Wasserdämpfen (Str., Dz., *B.* 28, 2226).

**Methylpropylamino-aceton**, Methyl-propyl-acetonyl-amin  $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Destillation der alkoh. Lösung von Methyl-dipropyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd (s. u.) (STOERMER, POGGE, *B.* 29, 869). —  $Kp$ : 129°. Mischbar mit Alkohol und Äther. —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Rotbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 169–170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

**Dipropylamino-aceton**, Dipropyl-acetonyl-amin  $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2)_2$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 21,7 g Chloraceton in 50 g Dipropylamin, die mit dem gleichen Vol. Äther verdünnt sind (Str., P., *B.* 29, 867). —  $Kp$ : 188°.  $D^{14}_4$ : 0,8337. Mischbar mit Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — Reduziert FÄHLING'sche Lösung schon in der Kälte. —  $C_9H_{19}ON + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). —  $C_9H_{19}ON + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Blättchen. *F*: 95–96°. Schwer löslich in Wasser. —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). *F*: 175–176°.

**Dipropylamino-acetoxim**, Dipropyl-[ $\beta$ -oximino-propyl]-amin  $C_9H_{19}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2$ . Öl (Str., P., *B.* 29, 868).

**Dipropylamino-aceton-semicarbazon**  $C_{10}H_{21}ON_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2$ . *B.* Aus Dipropylaminoaceton, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (Str., P., *B.* 29, 869). — Krystallpulver. *F*: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

**Methyl-dipropyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd**  $C_{10}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus Dipropylaminoaceton und Methyljodid (Str., P., *B.* 29, 868). — Die Base liefert bei der Destillation in alkoh. Lösung Methylpropylaminoaceton. — Jodid  $C_{10}H_{23}ON \cdot I$ . Nadeln (aus Alkohol). *F*: 234°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Methylisobutylamino-aceton**, Methyl-isobutyl-acetonyl-amin  $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Destillation von Methyl-diisobutyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd (s. u.) (Str., P., *B.* 29, 871). —  $Kp$ : 154–155°. Mischbar mit Alkohol und Äther. —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Rotbraune Nadeln. *F*: 149–150°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

**Diisobutylamino-aceton**, Diisobutyl-acetonyl-amin  $C_{11}H_{23}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2)_2$ . *B.* Aus Chloraceton und Diisobutylamin in Äther (Str., P., *B.* 29, 869). —  $Kp$ : 206–207°.  $D^{17}_4$ : 0,8735. Leicht löslich in Alkohol und Äther. —  $C_{11}H_{23}ON + HCl$ . Nadeln. *F*: 276°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_{11}H_{23}ON + HBr$ . Blätter (aus verd. Alkohol). *F*: 279°. —  $C_{11}H_{23}ON + HI$ . Schuppen. *F*: 281°. —  $C_{11}H_{23}ON + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. *F*: 145°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbbraunes Krystallmehl (aus Alkohol). *F*: 176–177°.

**Diisobutylamino-aceton-semicarbazon**  $C_{12}H_{25}ON_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2)_2$ . Krystallpulver. *F*: 132°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (Str., P., *B.* 29, 871).

**Methyl-diisobutyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd**  $C_{12}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2)_2 \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus Diisobutylaminoaceton und Methyljodid (Str., P., *B.* 29, 871). — Die Base liefert bei der Destillation Methylisobutylaminoaceton. — Jodid  $C_{12}H_{27}ON \cdot I$ . Krystalle. *F*: 288°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Methylisoamylamino-aceton**, Methyl-isoamyl-acetonyl-amin  $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_4H_9$ . *B.* Durch Destillation von Methyl-diisoamyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd (S. 317) (Str., P., *B.* 29, 873). —  $Kp$ : 175–176°. —  $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln. *F*: 139–140°.

**Dimethyl-isoamyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd**  $C_{12}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_4H_9) \cdot OH$ . *B.* Das (nicht näher beschriebene) Jodid entsteht aus Methylisoamylaminoaceton und Methyljodid (Str., P., *B.* 29, 873). — Die Base liefert bei der Destillation Dimethylaminoaceton.

**Diisoamylamino-aceton, Diisoamyl-acetonyl-amin**  $C_{13}H_{27}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_4H_9)_2$ . *B.* Aus Chloraceton und mit wenig Äther verd. Diisoamylamin (STROMBERG, POCHÉ, *B.* 29, 871). — Kp: 219–220°.  $D_{17}^{20}$ : 0,8911. —  $C_{13}H_{27}ON + HCl$ . Blättchen (aus Salzsäure). Schmilzt oberhalb 290°. Schwer löslich in Wasser. —  $C_{13}H_{27}ON + HBr$ . Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°. —  $C_{13}H_{27}ON + HI$ . Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°.

**Diisoamylamino-acetoxim, Diisoamyl-[ $\beta$ -oximino-propyl]-amin**  $C_{13}H_{25}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_4H_9)_2$ . Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Aceton, Benzol und Ligroin (St., P., *B.* 29, 872).

**Diisoamylamino-aceton-semicarbazon**  $C_{14}H_{29}ON_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot N(C_4H_9)_2$ . Krystallpulver. F: 166° (St., P., *B.* 29, 873).

**Methyl-diisoamyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd**  $C_{14}H_{31}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_4H_9)_2 \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus Diisoamylaminoaceton und  $CH_3I$  (St., P., *B.* 29, 872). — Die Base liefert bei der Destillation Methylisoamylaminoaceton. — Jodid  $C_{14}H_{30}ON \cdot I$ . Schuppen. Schmilzt oberhalb 290°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Tris-[ $\beta$ -oximino-propyl]-amin, Triacetonylamin-trioxim**  $C_9H_{15}O_3N_4 = [CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2]_3N$ . *B.* Durch Einleiten von  $NH_3$  in die äther. Lösung des Chloracetoxims unter Kühlung (MATTHAIPOULOS, *B.* 31, 2396). — Krystallinische Masse (aus warmem Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei 184,5° (unter Bräunung), zersetzt sich bei 187° unter Gasentwicklung. Riecht beim Verbrennen nach verbrannter Wolle. Ziemlich löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Reduziert Silberlösung unter Spiegelbildung.

**Methyl-tris-[ $\beta$ -oximino-propyl]-ammoniumjodid**  $C_{10}H_{17}O_3N_4I = [CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2]_3N(CH_3)I$ . *B.* Durch längeres Kochen von Triacetonylamintrioxim mit Methyljodid (M., *B.* 31, 2397). — Krystalle (aus Alkohol). F: 231° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht eine zerfließliche, intensiv nach faulem Fleisch riechende Verbindung.

**Äthyl-tris-[ $\beta$ -oximino-propyl]-ammoniumjodid**  $C_{11}H_{19}O_3N_4I = [CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2]_3N(C_2H_5)I$ . *B.* Durch 3–4 stdg. Kochen des Triacetonylamintrioxims mit Äthyljodid (M., *B.* 31, 2398). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich. Zersetzt sich bei 236°. Färbt sich nach einigen Tagen gelblich.

**Trimethyl-bromacetonyl-ammoniumbromid**  $C_6H_{13}ONBr_2 = CH_3Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Br$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot N(CH_3)_3Br$  s. S. 315.

**Disulfon aus Amino-aceton-diäthylmercaptol, [ $\beta$ , $\beta$ -Bis-äthylsulfon-propyl]-amin,  $\beta$ , $\beta$ -Bis-äthylsulfon- $\alpha$ -amino-propan, Amino-sulfonal**  $C_8H_{17}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* [ $\beta$ , $\beta$ -Bis-äthylsulfon-propyl]-phthalimid (Syst. No. 3211) wird mit der 5-fachen Menge starker Salzsäure 3 Stdn. auf 170° erhitzt (POSNER, *B.* 32, 1244). — Säulenförmige Krystalle (aus Äther). F: 94–96° (korr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. —  $C_8H_{17}O_2NS_2 + HCl$ . Krystalle. F: 190–191° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. —  $2C_8H_{17}O_2NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefelbe Säulen. F: 225° (Zers.).

**Disulfon aus Amino-aceton-diisoamylmercaptol, [ $\beta$ , $\beta$ -Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin,  $\beta$ , $\beta$ -Bis-isoamylsulfon- $\alpha$ -amino-propan**  $C_{13}H_{25}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_4H_9)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* [ $\beta$ , $\beta$ -Bis-isoamylsulfon-propyl]-phthalimid (Syst. No. 3211) wird mit der 2–3-fachen Menge starker Salzsäure 4 Stdn. auf 175–180° erhitzt (POSNER, FAHRENHORST, *B.* 32, 2757). — Nadeln. F: 104–106°. Leicht löslich in allen Solvenzien, außer Wasser. —  $C_{13}H_{25}O_2NS_2 + HCl$ . Nadeln. F: 85–88°. —  $2C_{13}H_{25}O_2NS_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 219–220°.

**Disulfon aus Ureido-aceton-diäthylmercaptol, N-[ $\beta$ , $\beta$ -Bis-äthylsulfon-propyl]-harnstoff, Ureido-sulfonal**  $C_8H_{15}O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsauerm Aminosulfonal (s. o.) und Kaliumcyanat in Wasser (P., F., *B.* 32, 2752). — Tafeln (aus heißem Wasser). F: 224–225°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol.

**Disulfon aus Thioureido-aceton-diäthylmercaptol, N-[ $\beta$ , $\beta$ -Bis-äthylsulfon-propyl]-thioharnstoff, Thioureido-sulfonal**  $C_8H_{15}O_2N_2S_3 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsauerm Aminosulfonal (s. o.) und Kaliumrhodanid in Wasser (P., F., *B.* 32, 2752). — Tafeln (aus heißem Wasser). F: 201°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, heißem Alkohol und Eisessig.

**N,N'-Bis-[ $\beta$ , $\beta$ -bis-äthylsulfon-propyl]-thioharnstoff**  $C_{16}H_{33}O_2N_2S_3 = [CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CS$ . *B.* Durch Erhitzen von Aminosulfonal (s. o.) mit  $CS_2$  in Alkohol

(P., F., B. 32, 2753). — Nadeln (aus Wasser), vierseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 159–161°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

**Disulfon aus Ureido-aceton-diisoamylmercaptol**,  $N$ -[ $\beta$ , $\beta$ -Bis-isoamylsulfon-propyl]-harnstoff  $C_{14}H_{30}O_5N_2S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_4H_9)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem [ $\beta$ , $\beta$ -Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin (S. 317) und Kaliumcyanat in Wasser (P., F., B. 32, 2760). — Mikroskopische Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 215–216°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

**Disulfon aus Thioureido-aceton-diisoamylmercaptol**,  $N$ -[ $\beta$ , $\beta$ -Bis-isoamylsulfon-propyl]-thioharnstoff  $C_{14}H_{30}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_4H_9)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem [ $\beta$ , $\beta$ -Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin (S. 317) und Kaliumrhodanid in Wasser (P., F., B. 32, 2760). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148–149°. Leicht löslich in den meisten Solvenzien, schwer in Wasser und Ligroin.

**$N,N'$ -Bis-[ $\beta$ , $\beta$ -bis-isoamylsulfon-propyl]-thioharnstoff**  $C_{27}H_{56}O_4N_2S_2 = [CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_4H_9)_2 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CS$ . B. Durch Erhitzen von [ $\beta$ , $\beta$ -Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin (S. 317) mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (P., F., B. 32, 2760). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125–126°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in den übrigen Solvenzien.

**1,3-Diamino-propanon**,  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-aceton, *symm.* Diamino-aceton  $C_3H_6ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Man trägt allmählich unter Umschütteln und Kühlen 11,6 g gepulvertes Diisnitrosoaceton in die Lösung von 135 g Zinnchlorür in 180 ccm Salzsäure (D: 1,19) ein, löst 20 g des nach 2 Tagen in der Kälte ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes in einer Mischung von 250 ccm heißem Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure und behandelt mit Schwefelwasserstoff (KALISCHER, B. 28, 1520). Aus den Verbindungen  $C_8H_{14}O_4N_2$  und  $C_{10}H_{16}O_4N_2$ , die beim Erhitzen von Hippursäureäthylester (Syst. No. 920) mit Natriumäthylat entstehen, sowie aus der Verbindung  $C_{11}H_{19}O_4N_2$ , welche aus den vorgenannten Verbindungen  $C_8H_{14}O_4N_2$  und  $C_{10}H_{16}O_4N_2$  erhältlich ist, durch Kochen mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Eisessig und Wasser (RÜGHEIMER, B. 21, 3328; 22, 1955, 1957). Über Versuche zur Gewinnung von  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-aceton, ausgehend von  $\alpha,\alpha'$ -Diphtalimido-aceton (Syst. No. 3218), vgl. GABRIEL, POSNER, B. 27, 1042. — Nicht in freier Form isoliert. — Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte (G., P.; K.). Das salzsaure Salz gibt bei der Einw. von  $AgNO_3$  in Wasser Dioxy-aceton (K.). Es liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid  $\alpha,\alpha'$ -Bis-acetamino-aceton (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, R. 26, 226). Es reagiert mit Chlorameisensäuremethylester in wäbr.-alkal. Lösung unter Bildung von  $\alpha,\alpha'$ -Bis-carbomethoxyamino-aceton (FRA., FRI.; vgl. RÜGHEIMER, MISCHER, B. 25, 1568). Bei mehrtägiger Einw. von Kaliumcyanat auf das Sulfat in konz. wäbr. Lösung entsteht (nicht rein isoliertes)  $\alpha,\alpha'$ -Diureido-aceton, das schon durch Trocknen bei gewöhnlicher Temp. in Acetonylendiuret  $CO \cdot \begin{smallmatrix} CH_2-NH-CO \\ | \quad | \\ CH_2-NH-CO \end{smallmatrix} \cdot NH$  (Syst. No. 3889) übergeht (R., M.).  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-aceton liefert

mit Benzoylchlorid Benzenyl- $\alpha,\alpha'$ -diamino-aceton  $CO \cdot \begin{smallmatrix} CH_2-NH \\ | \quad | \\ CH_2-NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3568);

reagiert analog mit Phenyllessigsäurechlorid (R., M.). —  $C_3H_6ON_2 + 2 HCl$  (aus Wasser + Alkohol oder aus heißer verd. Essigsäure) (FRA., FRI.). —  $C_3H_6ON_2 + 2 HCl + H_2O$ . Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (K.). —  $C_3H_6ON_2 + 2 HCl + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle, die bald matt werden (aus Wasser) (R., M.; FRA., FRI.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in starkem Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol (R., M.). —  $C_3H_6ON_2 + H_2SO_4$ . Täfelchen oder Nadelchen (aus Wasser + Alkohol). Äußerst löslich in Wasser (R., B. 22, 1955). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_3H_6ON_2 + 2 HCl + SnCl_4$ . Derbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt bei 203° unter Schwärzung. Leicht löslich in Wasser (K.). —  $C_3H_6ON_2 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$ . Orangefarbene Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Verliert das Wasser beim Erhitzen auf dem Wasserbad (R., B. 21, 3328; 22, 1955).

$\alpha,\alpha'$ -Bis-acetamino-aceton  $C_7H_{12}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2CO$ . B. Aus salzsaurem  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-aceton, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, R. 26, 226). — Blättchen (aus Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther.

$\alpha,\alpha'$ -Diamino-aceton- $N,N'$ -bis-carbonsäuremethylester,  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[carbomethoxy-amino]-aceton  $C_7H_{12}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2)_2CO$ . B. Aus salzsaurem  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-aceton und Chlorameisensäuremethylester in wäbr. Lösung in Gegenwart von Natriumhydroxyd, Soda oder Natriumacetat (FRA., FRI., R. 26, 224). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 154°. Unverändert löslich in starker Salzsäure. — Zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 225–230°. Löst sich in absol. Salpetersäure (acide azotique réel) unter Bildung des  $N,N'$ -Dinitroderivats. Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohr unter Rückbildung von  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-aceton gespalten.

$\alpha,\alpha'$ -Bis-[N-nitro-carbomethoxy-amino]-aceton  $C_7H_{10}O_6N_4 = [CH_3 \cdot O \cdot C \cdot N(NO_2) \cdot CH_2]_2CO$ . B. Aus  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[carbomethoxyamino]-aceton durch Auflösen in absol. Salpetersäure (acide azotique réel) (FRA., FRI., R. 26, 226). — Nadeln (aus heißem Äther). F: 77°. Fast unlöslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

### 3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_4H_8O$ .

#### 1. Aminoderivate des Butanals $C_4H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ .

**4-Amino-butanal,  $\gamma$ -Amino-butyraldehyd**  $C_4H_8ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ . B. Durch 36-stdg. Einw. einer wäbr. Oxalsäurelösung auf  $\gamma$ -Amino-butyraldehyd-diäthylacetal (s. u.) (WOHL, SCHÄFER, THIELE, B. 38, 4158). — Der freie Aldehyd und seine Salze sind leicht zersetzlich. —  $2C_4H_8ON + 2HCl + PtCl_4$ . Leicht in sirupöse Massen übergehende Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

**$\gamma$ -Amino-butyraldehyd-diäthylacetal**  $C_8H_{16}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Reduktion von  $\beta$ -Cyan-propionaldehyd-diäthylacetal mit Natrium und Alkohol (WOHL, SCHÄFER, B. 34, 1924; vgl. W., SCH., THIELE, B. 38, 4157). — Stark basisches Öl.  $Kp_{21}$ : 96°;  $Kp$ : 196° (W., SCH.).  $D_4^{20}$ : 0,9328 (W., SCH., TH.). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther (W., SCH.).

**$\gamma$ -Formylamino-butyraldehyd**  $C_5H_8O_2N = OHC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ . B. Durch 36-stdg. Einw. wäbr. Oxalsäurelösung auf  $\gamma$ -Formylamino-butyraldehyd-diäthylacetal (W., SCH., TH., B. 38, 4159). —  $2C_5H_8O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . F: 176° (Zers.). Löslich in kaltem Wasser unter partieller Umwandlung in sirupöse Produkte.

**$\gamma$ -Formylamino-butyraldehyd-diäthylacetal**  $C_8H_{16}O_3N = OHC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch 18-stdg. Einw. von Ameisensäureäthylester auf  $\gamma$ -Amino-butyraldehyd-diäthylacetal (W., SCH., TH., B. 38, 4159). — Öl.  $Kp_{14}$ : 170°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und anderen organischen Solvenzien.

#### 2. Aminoderivate des Butanons $C_4H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**1-Amino-butanon-(2), Aminomethyl-äthyl-ke-ton**  $C_4H_8ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch 4-stdg. Kochen von Phthalimidomethyl-äthyl-ke-ton mit 20%iger Salzsäure (KOLSHORN, B. 37, 2475). — Reduziert FEHLINGSche Lösung. Wird von  $HgCl_2$  in alkal. Lösung zu 2,5-Diäthyl-pyrazin (Syst. No. 3469) oxydiert. Natriumamalgam in salzsaurer Lösung reduziert zu 1-Amino-butanol-(2). Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäbr. Lösung mit  $KCNO$  4-Äthyl-imidazol-(2)  $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot C - NH \\ | \\ HC - NH \end{matrix} \rangle CO$  (Syst. No.

3563), mit  $KCNS$  das analoge Schwefelderivat. Mit Phenylhydrazin entsteht Äthylglyoxal-bis-phenylhydrazon. — Hydrochlorid. Hygroskopische Blättchen. Erweicht bei ca. 100°, schmilzt bei ca. 152°. —  $2C_4H_8ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Schmilzt bei 169–170° unter Aufblähen.

**3-Amino-butanon-(2), Methyl-[ $\alpha$ -amino-äthyl]-ke-ton**  $C_5H_8ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei allmählichem Eintragen (unter Umschütteln und Kühlen) von 9 g Diacetylmonoxim in die Lösung von 50 g Zinnchlorür in 70 ccm rauchender Salzsäure (KÜNNE, B. 28, 2036). Soll auch bei der Einw. von alkoh. Ammoniak in der Kälte auf 3-Chlor-butanon entstehen (DÉMETRE-VLADESOU, Bl. [3] 6, 818; vgl. GABRIEL, PINKUS, B. 26, 2197). — Nicht in freier Form isoliert. — Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte (K.). Wird von Quecksilberchlorid in alkal. Lösung zu Tetramethylpyrazin (Syst. No. 3469) oxydiert (K.). Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäbr. Lösung mit Kaliumcyanat 4,5-Dimethyl-imidazol-(2)  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C - NH \\ | \\ CH_3 \cdot C - NH \end{matrix} \rangle CO$  (Syst. No. 3563), mit Kaliumrhodanid das analoge Schwefelderivat (K.). Mit Phenylhydrazin entsteht Diacetyl-bis-phenylhydrazon (K.). —  $C_5H_8ON + HCl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 111° (Braunfärbung). Sehr zerfließlich. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (K.). —  $2C_5H_8ON + 2HCl + PtCl_4$ . Rotbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 191–192° (Zers.) (K.; vgl. D.-V.).

**4-Amino-butanon-(2), Methyl-[ $\beta$ -amino-äthyl]-ke-ton**  $C_5H_8ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von [ $\beta$ -Phthalimido-propionyl]-essigsäureäthylester  $C_8H_{11}(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3216) mit 20%iger Salzsäure (GABRIEL, COLMAN, B. 42, 1245). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. Sintert von 145° an, schmilzt unter Zers. bei 152°. —  $2C_5H_8ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Tafeln (aus warmem Wasser). Zersetzt sich gegen 205°, bei langsamem Erhitzen gegen 195°.



4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_5H_{10}O$ .1. *Aminoderivat des Pentanons-(2)*  $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**3-Amino-pentanon-(2)**, Methyl-[ $\alpha$ -amino-propyl]-keton  $C_5H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 11,5 g Pentanon-(2)-oxim-(3) in eine Lösung von 45 g Zinnchlorür in 60 ccm Salzsäure (D: 1,19) (GABRIEL, PINKUS, B. 26, 2208). — Reduziert FEHLINGSche Lösung (G., Pr.) schon in der Kälte nach kurzem Stehen (G., POSNER, B. 27, 1037). Bei der Behandlung mit Kalilauge, am besten in Gegenwart von Quecksilberchlorid, entsteht 2,5-Dimethyl-3,6-diäthyl-pyrazin (Syst. No. 3469) (G., Po.). Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäßr. Lösung mit Kaliumcyanat 4-Methyl-

5-äthyl-imidazol-(2)  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - NH \\ | \\ C_2H_5 \cdot C - NH \end{array} \rangle CO$  (Syst. No. 3564), mit Kaliumrhodanid das analoge Schwefelderivat (G., Po.). —  $C_5H_{11}ON + HCl$ . Nadeln. F: 150–151°. Leicht löslich in Wasser, absol. Alkohol, unlöslich in Äther (G., Pr.). —  $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). F: 184° (Schwärzung). Leicht löslich in Wasser (G., Pr.).

2. *Aminoderivate des Pentanons-(3)*  $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**1-Diäthylamino-pentanon-(3)**, Äthyl-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-keton,  $\beta$ -Diäthylamino-diäthylketon  $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Äthylvinylketon oder aus Äthyl-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-keton und Diäthylamin in äther. Lösung (BLAISE, MAIRE, C. r. 142, 217; Bl. [4] 3, 544). — Flüssigkeit von schwach basischem Geruch.  $Kp_{10}$ : 80°. Ziemlich löslich in Wasser. — Läßt sich durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung glatt zu Äthyl-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-carbinol reduzieren. Alkalien spalten in Äthylvinylketon und Diäthylamin. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$\beta$ -Diäthylamino-diäthylketon-semicarbazon  $C_{10}H_{21}ON_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\beta$ -Diäthylamino-diäthylketon und salzsaurem Semicarbazid (B., M., Bl. [4] 3, 545). — Krystalle (aus Essigester). F: 100°.

**1-Propylamino-pentanon-(3)**, Äthyl-[ $\beta$ -propylamino-äthyl]-keton,  $\beta$ -Propylamino-diäthylketon  $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 10 g Äthylvinylketon und 8 g Propylamin bei Gegenwart von 6,5 g Ameisensäure in äther. Lösung, neben  $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (?) (s. u.) (B., M., Bl. [4] 3, 549). — Flüssigkeit von basischem Geruch.  $Kp_{12}$ : 85°. Löslich in Wasser. — Verändert sich selbst in zugeschmolzenen Röhren ziemlich rasch.

**Propyl-bis-[ $\gamma$ -oxo-n-amyl]-amin (?)**  $C_{15}H_{31}O_2N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (?). B. Neben  $\beta$ -Propylamino-diäthylketon bei der Einw. von Propylamin auf Äthylvinylketon in äther. Lösung bei Gegenwart von Ameisensäure (B., M., Bl. [4] 3, 549). — Dickliche Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ : 156°.

**2-Amino-pentanon-(3)**, Äthyl-[ $\alpha$ -amino-äthyl]-keton,  $\alpha$ -Amino-diäthylketon  $C_5H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von Pentanon-(3)-oxim-(2) mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (JÄNECKE, B. 32, 1095). — Reduziert FEHLINGSche Lösung. Bei der Einw. von festem Kaliumcarbonat auf die wäßr. Lösung des Hydrochlorids entsteht selbst bei möglichstem Luftabschluß sofort 2,5-Dimethyl-3,6-diäthylpyrazin (Syst. No. 3469). Natriumamalgam reduziert in salzsaurem Lösung zu Äthyl-[ $\alpha$ -amino-äthyl]-carbinol. Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäßr. Lösung mit Kalium-

cyanat 4-Methyl-5-äthyl-imidazol-(2)  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - NH \\ | \\ C_2H_5 \cdot C - NH \end{array} \rangle CO$  (Syst. No. 3564), mit Kaliumrhodanid das analoge Schwefelderivat. —  $C_5H_{11}ON + HCl$ . Hygroskopische Nadeln. F: 128°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. F: 154°.

3. *Aminoderivate des 2-Methyl-butanons-(3)*  $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ .

**2-Amino-2-methyl-butanoxim-(3)**, Methyl-[ $\alpha$ -amino-isopropyl]-ketoxim, Amylennitrolamin  $C_5H_{11}ON_1 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Aus „Amylennitrosat“ (Bd. I, S. 391) und alkoh. Ammoniak (WALLACH, A. 262, 328). Man erwärmt 20 g Amylennitrosylchlorid (Bd. I, S. 140) mit 80–100 g starkem alkoh. Ammoniak (W.). — Sublimiert in Nadeln. F: 99–100°.  $Kp$ : 220°;  $Kp_{10}$ : 110°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin. Reagiert stark alkalisch. — Erzeugt in einer konz. wäßr. Kupfersulfatlösung eine dunkelrotviolette Färbung. —  $C_5H_{11}ON_2 + HCl$ . Krystallpulver. F: 186–187° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $2C_5H_{11}ON_2 + AgNO_3$ . Niederschlag.

**Methyl-[ $\alpha$ -diäthylamino-isopropyl]-ketoxim, Amylennitroldiäthylamin  $C_9H_{20}ON_2$  =  $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus „Amylennitrosat“ und Diäthylamin (WALLACH, A. 241, 304). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 71–72°.**

**Methyl-[ $\alpha$ -allylamino-isopropyl]-ketoxim, Amylennitrolallylamin  $C_8H_{16}ON_2$  =  $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen „Amylennitrosat“, Allylamin und Alkohol (WALLACH, A. 241, 305). —  $C_8H_{16}ON_2 + HCl$ . Krystallinisch.**

**4-Amino-2-methyl-butanon-(3), Aminomethyl-isopropyl-keton, [ $\beta$ -Oxo-iso-amyl]-amin  $C_6H_{11}ON$  =  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha, \beta'$ -Dioxo- $\beta, \beta$ -dimethylpyrrolidin  $HN \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CO - C(CH_3)_2 \end{matrix}$  (Syst. No. 3201) mit Salzsäure auf 120° (CONRAD, HOCK, B. 32, 1201).**

— In freier Form nicht rein isoliert. — Reduziert rasch FEHLINGSche Lösung. Wird von Quecksilberchlorid in alkal. Lösung zu 2,5-Diisopropyl-pyrazin (Syst. No. 3469) oxydiert. Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäbr. Lösung mit Kaliumcyanat 4-Isopropyl-imidazol-(2) (Syst. No. 3564). Gibt mit Phenylhydrazin Isopropylglyoxal-bis-phenylhydrazon. —  $C_6H_{11}ON + HCl$ . Schuppen (aus wenig Alkohol). F: 165°.

**N-Nitroso-bis-[ $\beta$ -oxo-isoamyl]-amin  $C_{10}H_{18}O_3N_2$  =  $ON \cdot N[CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . B. Durch Einw. von Natriumnitrit auf die wäbr. Lösung des nicht rein isolierten salzsauren Bis-[ $\beta$ -oxo-isoamyl]-amins, welches neben salzsaurem [ $\beta$ -Oxo-isoamyl]-amin (s. o.) entsteht, wenn man die bei der Darstellung des  $\alpha, \beta'$ -Dioxo- $\beta, \beta$ -dimethyl-pyrrolidins aus  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -dimethyl-acetessigester und Ammoniak abfallende Mutterlauge mit Salzsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung kocht (CONRAD, HOCK, B. 32, 1205). — Nadeln (aus Wasser). F: 112°. Leicht löslich in Wasser und Äther, weniger in Alkohol.**

## 5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_6H_{12}O$ .

### 1. Aminoderivate des Hexanons-(2) $C_6H_{12}O$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**3-Amino-hexanon-(2), Methyl-[ $\alpha$ -amino-butyl]-keton  $C_6H_{13}ON$  =  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 10 g Hexanon-(2)-oxim-(3) mit 40 g Zinnchlorür und 50 ccm rauchender Salzsäure (KÜTNE, B. 28, 2041). — Reduziert FEHLINGSche Lösung nur beim Erwärmen. Wird von Quecksilberchlorid in alkal. Lösung zu 2,5-Dimethyl-3,6-dipropyl-pyrazin (Syst. No. 3469) oxydiert. Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäbr. Lösung mit Kaliumcyanat 4-Methyl-5-propyl-imidazol-(2)  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C - NH \\ C_3H_7 \cdot C - NH \end{matrix} > CO$  (Syst.**

No. 3564), mit Kaliumrhodanid das analoge Schwefelderivat. —  $C_6H_{13}ON + HCl$ . Nadeln. F: 169–170°. Etwas zerfließlich. Unlöslich in Äther. — Natriumdoppelpikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_6H_{13}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Orange gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 163° (Aufblähen).

**6-Methylamino-hexanon-(2), Methyl-[ $\delta$ -methylamino-butyl]-keton  $C_7H_{15}ON$  =  $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. N-Methyl-tetrahydropicolin  $CH_3 \cdot N \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ C(CH_3) : CH \end{matrix} > CH_2$  wird beim Lösen in Wasser zu Methyl-[ $\delta$ -methylamino-butyl]-keton aufgespalten (LIPP, WIDNMANN, B. 38, 2473). — Nicht als solches isoliert.**

**Methyl-[ $\delta$ -methylamino-butyl]-ketoxim  $C_7H_{15}ON_2$  =  $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ . B. Man erwärmt die wäbr. Lösung des N-Methyl-tetrahydropicolins mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbad (L., W., B. 38, 2476). — Schwach hygroscopische Täfelchen (aus Äther). F: 80–81°. Leicht löslich in Wasser zu einer alkal. reagierenden Flüssigkeit, schwer in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Äther. — Hydrochlorid. Krystalle.**

**Methyl-[ $\delta$ -methylamino-butyl]-keton-semicarbazon  $C_8H_{17}ON_4$  =  $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-tetrahydropicolin und salzsaurem Semicarbazid auf dem Wasserbad (L., W., B. 38, 2477). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schwer löslich in kaltem absol. Alkohol, leicht in Wasser zu einer alkal. reagierenden Flüssigkeit, aus der bei etwas erhöhter Temp.  $NH_3$  entweicht. Wurde nicht ganz rein erhalten. —  $C_8H_{17}ON_4 + HCl$ . Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 162° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem absol. Alkohol, unlöslich in Äther.**

**6-Dimethylamino-hexanon-(3), Methyl-[ $\delta$ -dimethylamino-butyl]-keton  $C_8H_{17}ON$  =  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Brom-hexanon-(2) und wäbr. Dimethylamin bei höchstens 30° (LIPP, A. 289, 249). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 194–195° (korr.).  $D^{20}$ : 0,8785. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. —  $C_8H_{17}ON + HCl$ . Krystallinisch. Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.**

**Methyl- $[\beta$ -dimethylamino-butyl]-ketoxim**  $C_6H_{13}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl- $[\beta$ -dimethylamino-butyl]-keton und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (LIPP, A. 289, 252). — Öl. —  $C_6H_{13}ON_2 + HCl$ . Blättrige Masse. An feuchter Luft zerfließlich. F: 138–140°.

## 2. Aminoderivate des 2-Methyl-pentanons-(4) $C_6H_{13}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**2-Amino-2-methyl-pentanon-(4), Methyl- $[\beta$ -amino-isobutyl]-keton, Diacetonamin**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Einw. von Ammoniak auf Aceton (HEINTZ, A. 174, 136, 140, 154; SOKOLOV, LATSCHINOW, B. 7, 1384). Bei der Einw. von Ammoniak auf Mesityloxyd (Bd. I, S. 736) (So., LA., B. 7, 1387, 1777). — Darst. Man läßt mit  $NH_3$  gesättigtes Aceton 3–4 Wochen stehen und gießt es unter Vermeidung von Erwärmung auf die zur Bildung von saurem oxalsaurem Diacetonamin nötige Menge pulverisierter Oxalsäure in einer dem Aceton gleichen Menge Alkohol; man destilliert (ohne zu filtrieren), bis das Thermometer auf 77° steht, filtriert kochend heiß vom ausgeschiedenen Ammoniumoxalat, kocht dieses mehrmals mit Alkohol aus und erhält aus den alkoh. Filtraten beim Abkühlen saures oxalsaures Diacetonamin (So., LA., B. 7, 1384; HEI., A. 189, 214). Das freie Diacetonamin kann aus den Salzen durch Zusatz von konz. Natronlauge und Schütteln mit Äther gewonnen werden (HEI., A. 174, 155; vgl. A. 175, 252).

Eigentümlich ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser; nicht in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar; die in der Kälte bereitete wäßr. Lösung trübt sich beim Erwärmen; mischbar mit Alkohol und Äther; zeigt stark alkal. Reaktion (HEINTZ, A. 174, 155). — Diacetonamin zerfällt leicht in Mesityloxyd und  $NH_3$  (SOKOLOV, LATSCHINOW, B. 7, 1387, 1776); diese Zersetzung findet besonders statt bei der Destillation der freien Base (HEI., A. 174, 156), ihrer wäßr. Lösung (So., LA.) oder ihrer Salze (HEI., A. 175, 252). Sulfo-monoperoxid in Gegenwart von Natronlauge oxydiert Diacetonamin zu 2-Nitroso-2-methyl-pentanon-(4) (Bd. I, S. 692) (BAMBERGER, SELIGMANN, B. 36, 695). Bei der Oxydation von schwefelsaurem Diacetonamin mit Chromsäuregemisch entstehen Polyoxymethylen, Ameisensäure, Essigsäure,  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure und hauptsächlich  $\beta$ -Amino-isovaleriansäure (HEI., A. 198, 45). Diacetonamin wird von Natriumamalgam in alkal. (HEI., A. 183, 291; KAHAN, B. 30, 1318) oder saurer (KOH, M. 25, 141) Lösung zu Diacetonalkamin (S. 296) reduziert. Die Salze des Diacetonamins liefern beim Behandeln mit Kaliumnitrit Mesityloxyd und Diacetonalkohol (Bd. I, S. 836) (HEI., A. 178, 344; vgl. So., LA., B. 7, 1387). Diacetonamin läßt sich oximieren (HARRIES, ADAMANTZ, B. 34, 301; KOHN, B. 34, 792; M. 23, 10). Wird durch festes Kali allmählich in die Anhydroverbindung  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$  (?) (S. 324) übergeführt (ANTRICK, A. 227, 381). Diacetonamin gibt

mit Acetaldehyd bezw. Paraldehyd Vinyl-diacetonamin  $H_2C=CO-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$  (Syst. No. 3179) (HEI., A. 191, 123; E. FISCHER, B. 17, 1793); reagiert analog mit anderen aliphatischen und aromatischen Aldehyden (HEI., A. 193, 63; E. F., B. 16, 2237; 17, 1796; AN., A. 227, 365).

Bei längerem Kochen von Diacetonamin mit Aceton wird Triacetonamin  $(CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$  gebildet (Syst. No. 3179) (HEI., A. 178, 315). Salzsaures Diacetonamin addiert Cyanwasserstoff unter Bildung des salzsauren Cyanhydrins  $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$  (Syst. No. 376) (HEI., A. 189, 232; vgl. WEIL, A. 232, 208). Beim Erhitzen eines Diacetonaminsalzes mit Kaliumcyanat entsteht Anhydrodiacetonharnstoff  $HN \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH$  (Syst. No. 3564); analog verläuft die Reaktion mit KCNS (W. TRAUBE, B. 27, 278; W. TR., LORENZ, B. 32, 3160). Beim Mischen von Diacetonamin mit Phenylsenföl wird zunächst Diacetonphenylthioharnstoff  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 1636) gebildet, der dann bei Behandlung mit heißen Mineralsäuren in Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff übergeht; analog reagiert Allylsenföl (W. TR.; W. TR., LO.). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Diacetonamin führt zu 4-Amino-2,4-dimethyl-pentanol-(2) (KOH, M. 28, 1049).

$C_6H_{13}ON + HCl$ . Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (SOKOLOV, LATSCHINOW, B. 7, 1386) und Alkohol (HEINTZ, A. 174, 165; So., LA.). —  $2 C_6H_{13}ON + H_2SO_4$ . Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Wasser (So., LA., B. 7, 1386; HEI., A. 174, 155, 165). — Neutrales Oxalat  $2 C_6H_{13}ON + C_2H_2O_4$ . Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol (aber weniger als das saure Oxalat), fast unlöslich in kaltem Alkohol (So., LA., B. 7, 1385; HEI., A. 178, 306). — Saures Oxalat  $C_6H_{13}ON + C_2H_2O_4 + H_2O$ . Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (So., LA., B. 7, 1385; HEI., A. 178, 306). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_6H_{13}ON + 2 HCl + PtCl_2$ . B. Entsteht, wenn man das Salz  $2 C_6H_{13}ON + 2 HCl +$

$\text{PtCl}_4$  unter Zusatz einiger Tropfen rauchender Salzsäure in absol. Alkohol kochend auflöst und die Lösung der Einw. des direkten Sonnenlichts aussetzt (HEI., A. 174, 163). Rote Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, sehr leicht in Wasser. —  $2 \text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Krystalle (aus heißem Alkohol). Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei (HEI., A. 174, 162). —  $2 \text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene monokline (HAHN, A. 174, 160) Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, ziemlich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (So., LA., B. 7, 1386; HEI., A. 174, 159). Wird in salzsaurer alkoh. Lösung an der Sonne zum Platinchlorürsalz reduziert (HEI.). —  $2 \text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON} + 2 \text{HSCN} + \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. F:  $170^\circ$  bis  $180^\circ$  (Zers.) (GUARESCHI, C. 1891 II, 621).

**Methyl- $[\beta$ -amino-isobutyl]-ketoxim, Diacetonamin-oxim**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$ . Darst. durch Oximieren von Diacetonamin: HARRIES, ADAMIANTZ, B. 34, 301; KOHN, B. 34, 792; M. 23, 10. — Nadeln (aus Ligroin). Sintert bei  $50^\circ$ ; F:  $58^\circ$  (K.),  $55$ – $56^\circ$  (HA., AD.).  $\text{Kp}_{12}$ :  $120$ – $122^\circ$ ;  $\text{Kp}_{17}$ :  $133$ – $135^\circ$  (K.);  $\text{Kp}_{14}$ :  $129$ – $130^\circ$  (HA., AD.). Ziemlich löslich in Wasser (K.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Siedehitze nur schwach; gibt beim Erwärmen mit Silbernitratlösung einen Silberspiegel (K.). Wird von Natrium und Alkohol (HA., AD.; K., M. 23, 14) oder Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (K., M. 23, 15) zu 2,4-Diamino-2-methyl-pentan reduziert. Die wäbr. Lösung gibt mit Kupfersulfat eine tiefblaue Lösung (K.). Durch wenig Quecksilberchlorid entsteht in der wäbr. Lösung ein käsiger, beim Umschütteln verschwindender Niederschlag; fügt man die wäbr. Lösung des Diacetonaminoxims aber zu überschüssiger Quecksilberchloridlösung, so bildet sich ein erst durch Erwärmen auflösbarer Niederschlag (K.). —  $2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Farbloser Niederschlag. Zersetzt sich bei  $210$ – $220^\circ$  (K., M. 23, 13). — Oxalat  $2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca.  $214^\circ$  (K., M. 23, 13). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Methyl- $[\beta$ -methylamino-isobutyl]-keton, N-Methyl-diacetonamin**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . B. Bei 2-monatigem Stehen von mit Methylamin gesättigtem Aceton (GÖTSCHMANN, A. 197, 38). Durch Schütteln von Mesityloxyd mit wäbr. 33%iger Methylaminlösung (fast quantitativ) (HOCHSTETTER, KOHN, M. 24, 775). — Das freie Aminoketon ist sehr unbeständig und zerfällt leicht, besonders beim Erhitzen (Ho., K.), in Mesityloxyd und Methylamin (Gö.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (Gö., A. 197, 43). — Neutrales Oxalat  $2 \text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in verd. Alkohol, äußerst schwer in absol. Alkohol (Gö., A. 197, 45). — Saures Oxalat  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Prismen (aus Alkohol). Etwas löslich in absol. Alkohol (Gö., A. 197, 45). —  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Prismen (aus Wasser). Schmilzt in kochendem Wasser. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (Gö., A. 197, 43). —  $2 \text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_2$ . Tiefrote Krystalle (Gö., A. 197, 39, 42). —  $2 \text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Hellrote Prismen. 100 Tle. Wasser von  $20^\circ$  lösen 5,5 Tle.; kaum löslich in starkem Alkohol (Gö., A. 197, 38, 42; vgl. Ho., K., M. 24, 776).

**Methyl- $[\beta$ -methylamino-isobutyl]-ketoxim, N-Methyl-diacetonamin-oxim**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Oximierung von N-Methyl-diacetonamin (HOCHSTETTER, KOHN, M. 24, 777). — Krystalle (aus Ligroin). F:  $57$ – $59^\circ$ .  $\text{Kp}_{10}$ :  $131^\circ$ . — Oxalat  $2 \text{C}_7\text{H}_{16}\text{ON}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Weißes Krystallmehl (aus heißem Alkohol).

**Methyl- $[\beta$ -dimethylamino-isobutyl]-keton, N,N-Dimethyl-diacetonamin**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . B. Bei mehrwöchigem Stehen von mit Dimethylamin gesättigtem Aceton oder bei 48-stdg. Erhitzen desselben im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  bis  $105^\circ$  (GÖTSCHMANN, A. 197, 28, 29). Durch Schütteln von Mesityloxyd mit wäbr. 33%iger Dimethylaminlösung (HOCHSTETTER, KOHN, M. 24, 779). — Das freie Aminoketon zerfällt leicht, besonders beim Erhitzen (Ho., K.), in Mesityloxyd und Dimethylamin (Gö.). Dieselbe Zers. erleidet das Hydrochlorid beim Erhitzen seiner Lösungen im Wasserbad (Gö.). — Hydrochlorid. Äußerst zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol (Gö., A. 197, 33). — Saures Oxalat  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (Gö., A. 197, 37). —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser; 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,68 Tle.; fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Äther (Gö., A. 197, 32). —  $2 \text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Hellrote Tafelchen (aus Wasser). Löslich in 19 Tln. kalten Wassers, unlöslich in starkem Alkohol und in Äther (Gö., A. 197, 35). —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} + (\text{CH}_3)_2\text{NH} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbrote Prismen. 100 Tle. Wasser von  $20^\circ$  lösen 4,2 Tle.; unlöslich in absol. Alkohol und in Äther (Gö., A. 197, 31).

**Methyl- $[\beta$ -dimethylamino-isobutyl]-ketoxim, N,N-Dimethyl-diacetonamin-oxim**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . B. Durch Oximierung von N,N-Di-

methyl-diacetonamin (HOCHSTETTER, KOHN, *M.* 24, 780). — Nadeln (aus Ligroin). Erweicht bei 38–40°, schmilzt bei 46–47°.  $Kp_{17}$ : 136–138°. — Oxalat  $2C_6H_{15}ON_2 + C_2H_2O_4$ . Hygroskopisches Krystallpulver (aus Alkohol + Äther).

Methyl-[ $\beta$ -äthylamino-isobutyl]-keton, N-Äthyl-diacetonamin  $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 6-wöchigem Stehen von mit Äthylamin gesättigtem Aceton oder bei 6-stdg. Erhitzen desselben im geschlossenen Rohr auf 80° (EPPINGER, *A.* 204, 51). Durch Schütteln von Mesityloxyd mit 33%iger Äthylaminlösung (KOHN, *M.* 25, 841). — Das freie Aminoketon ist höchst unbeständig und zerfällt sehr leicht in Mesityloxyd und Äthylamin (E.). Analog zersetzt sich das Hydrochlorid bei 100–105° (E.).

Salze: EPPINGER. —  $C_8H_{17}ON + HCl$ . Sehr hygroskopische Nadeln. Leicht löslich in absol. Alkohol, nicht in Äther. —  $2C_8H_{17}ON + H_2SO_4$ . Nadeln. Wenig löslich in Wasser. — Neutrales Oxalat  $2C_8H_{17}ON + C_2H_2O_4$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Saures Oxalat  $C_8H_{17}ON + C_2H_2O_4$ . Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$ . Citronengelbe Tafeln. 100 Tle. Wasser von 22° lösen 2,48 Tle. Salz; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther. —  $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Schwarzbraune Prismen, die im durchfallenden Lichte kirschrot sind. 100 Tle. Wasser von 21° lösen 6,62 Tle.; unlöslich in Alkohol und Äther. —  $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Hellrote, längliche, sechsseitige Tafeln. 100 Tle. Wasser von 16° lösen 1,14 Tle.; unlöslich in kochendem Alkohol und Äther, löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Wird in salzsauer-alkoh. Lösung am Sonnenlichte zum Platinchlorürsalz reduziert.

Methyl-[ $\beta$ -guanidino-isobutyl]-keton, Diacetonamin-N-carbonsäureamidin, Diacetonguanidin  $C_7H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Man versetzt eine absol.-alkoh. Lösung von rhodanwasserstoffsäurem Guanidin mit äquivalenten Mengen Natriumäthylat und Mesityloxyd, verdampft die Lösung und erhitzt den Rückstand 3 Stdn. auf 120° (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* 32, 3168). — Nadelchen (aus wenig Wasser). *F.*: 163°.

Acetylderivat  $C_8H_{17}O_2N_3 = C_7H_{15}ON_3(CO \cdot CH_3)$ . *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Diacetonguanidin mit Essigsäureanhydrid (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* 32, 3169). — Büschelförmige Nadeln (aus Wasser). *F.*: 157°.

Methyl-[ $\beta$ -allylthioureido-isobutyl]-keton, Diacetonamin-N-thiocarbonsäureallylamid, Diacetonalylthioharnstoff  $C_{10}H_{19}ON_2S = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus Diacetonamin und Allylsenöl (W. TRAUBE, LORENZ, *B.* 32, 3159). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 138°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther. — Geht beim Erhitzen für sich oder in angesäuertem Wasser in Anhydrodiacetonalylthioharnstoff  $C_3H_5 \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH$  (Syst. No. 3564) über.

Diacetonamin-N-thiocarbonsäurehydrazid, Diacetonthiosemicarbazid  $C_7H_{15}ON_3S = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Übergießen von Diacetonsenöl (s. u.) mit wäbr. Hydrazinlösung (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1044). — Krystalle. *F.*: 148° bis 151°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. — Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser entsteht Anhydrodiacetonthiosemicarbazid (s. u.).

Anhydrodiacetonthiosemicarbazid  $C_7H_{13}N_3S$ . *B.* Beim Kochen einer mit 5 Tropfen Schwefelsäure (von 25%) versetzten Lösung von 2 g Diacetonthiosemicarbazid in 50 ccm Wasser (G., P., *B.* 27, 1045). — Krystallpulver. *F.*: 211–214°. Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Eisessig, leichter in Xylol.

Diacetonamin-N-dithiocarbonsäure, Diacetondithiocarbaminsäure  $C_7H_{15}ONS_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Diacetonamin in Benzol mit  $CS_2$  (G., P., *B.* 27, 1044). — Krystallmasse. *F.*: 119–120° (Zers.).

N-Thiocarbonyl-diacetonamin, Diacetonsenöl  $C_7H_{11}ONS = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : C(S) \cdot CS$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Diacetondithiocarbaminsäure in 150 ccm siedendem Wasser mit 9 g  $HgCl_2$  und destilliert im Dampfstrom (G., P., *B.* 27, 1044). — Öl. Destilliert nicht unzersetzt.

Anhydroverbindung aus Diacetonamin  $C_{12}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$  (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Diacetonamin mit festem Kali (ANTRICK, *A.* 227, 381). — Prismen (aus Äther). *F.*: 83°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin und Äther. Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Diacetonamin, Mesityloxyd und Ammoniak. —  $2C_{12}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Prismen.

## 6. Aminoderivat des Heptanons-(2) $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$ .

7-Amino-heptanon-(2), Methyl-[ $\epsilon$ -amino-n-amy]-keton  $C_7H_{15}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[ $\epsilon$ -phthalimido-n-amy]-keton mit Eisessig

und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf ca.  $168^\circ$  (GABRIEL, B. 42, 1255). Man führt  $\epsilon$ -Benzoylamino-capronsäure durch  $PCl_5$  in ihr Chlorid über, setzt dieses mit Natriummalonester in Benzol um, kocht das Reaktionsprodukt im offenen Kolben mit starker Salzsäure bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung und erhitzt dann mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $170^\circ$  (GABRIEL, B. 42, 1256). — Öl. — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol wird 2-Methyl-hexamethylenimin

$HN \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  (Syst. No. 3041) gebildet (G., B. 42, 1262). Durch Behandlung des freien Aminoketons mit festem Kali, sowie beim Erhitzen des Pikrats auf  $100^\circ$  entsteht Dehydro-2-methyl-hexamethylenimin  $HN \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  (Syst. No. 3047) (G., B. 42, 1256, 1258). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_7H_{15}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Blättchen (aus 80%igem Alkohol); sechseckige Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, bei  $100^\circ$  getrocknet, bei  $180-181^\circ$  (Zers.) (G., B. 42, 1255).

## 7. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_8H_{16}O$ .

### 1. Aminoderivate des Octanons-(2) $C_8H_{16}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**3-Amino-octanon-(2), Methyl-[ $\alpha$ -amino-n-hexyl]-keton**  $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von Octanon-(2)-oxim-(3) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BEHR-BREGOWSKI, B. 30, 1515). — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme. —  $C_8H_{17}ON + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol). F:  $110-112^\circ$ . — Pikrat s. Syst. No. 523.

**8-Amino-octanon-(2), Methyl-[ $\zeta$ -amino-n-hexyl]-keton**  $C_8H_{17}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man setzt [ $\epsilon$ -Jod-n-amy]-phthalimid mit Kalium-Acetessigester in siedendem Alkohol um und kocht den rohen [ $\epsilon$ -Phthalimido-n-amy]-acetessigester mit einer Mischung gleicher Volumina konz. Schwefelsäure und Wasser (GABRIEL, B. 42, 4055). — Stark aminartig riechendes Öl. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystallmasse. —  $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln. F:  $80^\circ$ ; schäumt bei etwa  $108^\circ$  auf. —  $2 C_8H_{17}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: ca.  $167^\circ$  resp.  $171^\circ$  (unter Schäumen). Sehr leicht löslich in Wasser.

### 2. Aminoderivat des 2-Methyl-heptanons-(6) $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**5-Amino-2-methyl-heptanon-(6), Methyl-[ $\alpha$ -amino-isoheptyl]-keton**  $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 2-Methyl-heptanon-(6)-oxim-(5) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BEHR-BREGOWSKI, B. 30, 1519). — Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Erwärmen. —  $C_8H_{17}ON + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $123-125^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

## 8. Aminoderivat des 2.6-Dimethyl-heptanons-(4) $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**2.6-Diamino-2.6-dimethyl-heptanon-(4), Bis-[ $\beta$ -amino-isobutyl]-keton, Triacetondiamin**  $C_9H_{20}ON_2 = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben anderen Produkten in sehr kleiner Menge bei der Einw. von Ammoniak auf Aceton (HEINTZ, A. 203, 349), in etwas größerer Menge, wenn ein Gemisch von 1 Tl. Aceton, 2 Tln. konz. wäßr. Ammoniak und 1 Tl. Schwefelkohlenstoff 4 Wochen stehen bleibt (HEI., A. 201, 106; 203, 336). Beim Behandeln von Phoron (Bd. I, S. 751-753) mit  $NH_3$ , unter Vermeidung jeder Erwärmung (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 98705; C. 1898 II, 951). Bei der Reduktion von Triacetondihydroxylaminanhydrid  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$  (Syst. No. 4543) mit

$HN \text{---} O \text{---} NH$   
Zinkstaub und Salzsäure (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2733). — Stark alkalisch reagierendes Öl.  $Kp_{12}$ : ca.  $95^\circ$  (HA., L.). Löslich in Wasser; in Äther nicht ganz leicht löslich (HEI., A. 203, 339). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Triacetonalkadiamin (S. 301) (Chem. Fabr. Sch., D. R. P. 96657, 98705; C. 1898 II, 157, 951). Durch Erwärmen des freien Aminoketons (HA., L.) oder seines Hydrochlorids (HEI., A. 203, 348; HA., L.) mit Wasser entsteht unter Ammoniakabspaltung Triacetonamin  $H_2C \cdot CO \cdot CH_2$  (Syst. No. 3179).

$C_9H_{20}ON_2 + 2 HCl$ . Prismen (aus Wasser) (HEINTZ, A. 203, 344); Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther) (HEI.; HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2734). Wenig löslich in absol. Alkohol (HEI.). — Neutrales Oxalat  $C_9H_{20}ON_2 + C_2H_2O_4$ . Flache Nadeln (aus wenig Wasser oder

Wasser + Alkohol). In Wasser viel leichter löslich als das saure Oxalat; fast unlöslich selbst in kochendem Alkohol (HEI., A. 203, 339, 343). — Saures Oxalat  $C_9H_{20}ON_2 + 2C_2H_2O_4$ . Nadelchen (aus absol. Alkohol + wenig Wasser). F: 189° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther (HA., L., B. 30, 2734). —  $C_9H_{20}ON_2 + 2C_2H_2O_4 + H_2O$ . Prismen (aus Wasser) (HEI., A. 203, 338, 339, 341). Monoklin prismatisch (LÜDECKE, A. 203, 341; J. 1886, 714; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 516). Reichlich löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem, unlöslich in kochendem Alkohol und Äther (HEI.). Zersetzt sich beim Schmelzen (HEI.). —  $C_9H_{20}ON_2 + 2HCl + ZnCl_2 + 3H_2O$  (vgl. REUTER, C. 1899 II, 179). Tafeln (aus Wasser) (HA., L., B. 30, 2734). Monoklin prismatisch (R.; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 515). Wird bei 110° wasserfrei und zersetzt sich dann bei 208° (HA., L.). Unlöslich in Alkohol und Äther (HA., L.). —  $C_9H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$ . Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei. Reichlich löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (HEI., A. 201, 108; vgl. A. 203, 340).

**9. Aminoderivat des 4-Methyl-nonanons-(6) oder des 4-Methyl-3-äthyl-heptanons-(2)**  $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ .

**4-Amino-4-methyl-nonanon-(6) oder 4-Amino-4-methyl-3-äthyl-heptanon-(2)**  $C_{10}H_{21}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Methylpropylketon und alkoh. Ammoniak (W. TRAUBE, B. 42, 3302). — Öl.  $Kp_{16}$ : 145° (geringe Zers.). — Spaltet beim Erhitzen  $NH_3$  ab unter Bildung eines Homologen des Mesityloxyds  $C_{10}H_{18}O$  (Bd. I, S. 747—748). Wird durch Natriumamalgam zu dem entsprechenden Alkamin  $C_{10}H_{23}ON$  (S. 301) reduziert.

## b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$

**1. Aminoderivate des Penten-(2)-ons-(4)**  $C_5H_8O = CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$ .

**2-Amino-penten-(2)-on-(4)**  $C_5H_9ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit Acetylacetonimid  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ , Bd. I, S. 785.

**2-Diäthylamino-penten-(2)-on-(4)**  $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH : C[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_3$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen von Acetylaceton mit Diäthylamin im geschlossenen Rohr auf 100° (A. COMBES, C. COMBES, Bl. [3] 7, 782). — Flüssig. Siedet bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt;  $Kp_{24}$ : 155—156°.

**2. Aminoderivat des 3-Methyl-penten-(2)-ons-(4)**  $C_6H_{10}O = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$ .

**2-Amino-3-methyl-penten-(2)-on-(4)**  $C_6H_{11}ON = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3) : C(NH_2) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit dem Monoimid des 3-Methyl-pentandions-(2.4)  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ , Bd. I, S. 792.

## c) Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O$

**Aminoderivat des Pentadien-(1.3)-als-(5)**  $C_5H_6O = CH_2 : CH : CH : CH \cdot CHO$ .

Chlormethylat des Methylimids des 1-Dimethylamino-pentadien-(1.3)-als-(5)  $C_7H_{17}N_2Cl = (CH_3)_2N : CH : CH : CH : CH \cdot N(CH_3)_2Cl$ . B. Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) mit überschüssigem Dimethylamin in wäßr. Alkohol, neben 2.4-Dinitro-anilin (ZINCKE, WÜRKER, A. 341, 377). — Die Lösung zersetzt sich beim Abdunsten. — Doppelsalz mit Quecksilberchlorid. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Chloroplatinat  $2C_7H_{17}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangegelbe Täfelchen. F: 153—154° (Zers.).

## 2. Aminoderivate einer Dioxo-Verbindung.

**Aminoderivate des 3-Methylen-pentandions-(2.4)**  $C_6H_8O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ .

**3-Aminomethylen-pentandion-(2,4), Aminomethylen-acetylaceton**  $C_6H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH:NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$  ist desmotrop mit Iminomethyl-acetylaceton  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH:NH) \cdot CO \cdot CH_3$ , Bd. I, S. 808.

**Acetaminomethylen-acetylaceton**  $C_8H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH:NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ , s. Bd. II, S. 180.

**Ureidomethylen-acetylaceton**  $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH:NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ , s. Bd. III, S. 60.

## F. Oxy-oxo-amine.

### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n}O_2$ .

**Aminoderivate des Propanol-(2)-als**  $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHO$ .

**3-Amino-propanol-(2)-al,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-propionaldehyd,  $\beta$ -Amino-milchsäurealdehyd, Isoserinaldehyd**  $C_3H_5O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CHO$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Verseifung von  $\beta$ -Amino-milchsäurealdehyd-dimethylacetal (s. u.) mit rauchender Salzsäure (WOHL, SCHWEITZER, *B.* 40, 98). — In freier Form nicht unverändert isoliert. Beim Behandeln des Hydrochlorids in Alkohol + wenig Chloroform mit Diäthylamin entsteht das Anhydroprodukt  $C_3H_4O_2N_2$  (in polymerisierter Form) (s. u.). Reduziert stark ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGSche Lösung. Das Hydrochlorid wird durch Brom zu Isoserin oxydiert. Die Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf das Hydrochlorid führt zu einem bei 209–210° schmelzenden Produkt. —  $C_3H_5O_2N + HCl$ . Nadeln. Beginnt bei 137°, sich zu bräunen; ist bei 147° zu einer schwarzen lockeren Masse zersetzt. Leicht löslich in Wasser, sonst unlöslich. —  $2C_3H_5O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Tafeln. Bräunt sich bei 155°, ist bei 185° zersetzt. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Anhydroprodukt aus  $\beta$ -Amino-milchsäurealdehyd  $C_3H_4O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH:N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CHO$  (?) bezw. polymerisiertes Anhydroprodukt. *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf salzsauren  $\beta$ -Amino-milchsäurealdehyd in Alkohol + wenig Chloroform (WOHL, SCHWEITZER). — Zeigt sich in frisch bereiteter wäbr. Lösung bei der kryoskopischen Untersuchung trimolekular, nach dreitägigem Stehen bimolekular, nach fünftägigem monomolekular; weitere Veränderung tritt nicht ein. — Weißes geschmackloses Pulver. Bräunt sich bei 125°; zersetzt sich bei höherer Temp. Sehr leicht löslich in Wasser, sonst meist unlöslich. Die wäbr. Lösung reagiert alkalisch. — Reduziert in der trimolekularen Form ammoniakalische Silberlösung, aber nur sehr schwach FEHLINGSche Lösung; die weniger polymerisierten Formen zeigen etwas stärkeres Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGScher Lösung. Verd. Salzsäure regeneriert aus allen Formen schon bei gewöhnlicher Temp. salzsauren  $\beta$ -Amino-milchsäurealdehyd. Kochen mit Alkali bewirkt völlige Zers. unter Ammoniakabspaltung.

**Dimethylacetal des  $\beta$ -Amino-milchsäurealdehyds**  $C_5H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch 48-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-propionaldehyd-dimethylacetal  $HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$  mit methylalkoholischem Ammoniak in Gegenwart von Natriumjodid auf 120° unter Druck (W., SCH., *B.* 40, 96). — Flache Nadeln (aus wenig Essigester). *F.*: 55–58°. *Kp.*<sub>11</sub>: 110–111°. Ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Äther und Petroläther.

**Diäthylacetal**  $C_7H_{13}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Analog dem Dimethylacetal (W., SCH., *B.* 40, 97). — *Kp.*<sub>14</sub>: 120–121°. Leicht löslich in Äther.

**Semicarbazon**  $C_4H_8O_3N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem  $\beta$ -Amino-milchsäurealdehyd und salzsaurem Semicarbazid in Wasser (W., SCH., *B.* 40, 99). —  $C_4H_8O_3N_4 + HCl + 2CH_3 \cdot OH$ . Hygroskopische Krystalle (mit Hilfe von Methylalkohol gewonnen). Erweicht bei 72°. *F.*: 74–75° (Schäumen). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.



b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_n H_{2n-2} O_2$ .1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_5 H_8 O_2$ .

1. *Aminoderivate des Penten-(2)-ol-(1)-ons-(4)*  $C_5 H_8 O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ .

Äthyläther des 2-Amino-penten-(2)-ol-(1)-ons-(4)  $Alk \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CO \cdot CH_3$  sind desmotrop mit  $\omega$ -Alkoxy-acetylaceton-monoimiden  $Alk \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , Bd. I, S. 851, 852.

2. *Aminoderivat des Penten-(2)-ol-(3)-ons-(4)*  $C_5 H_8 O_2 = CH_3 \cdot CH : C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ .

Verbindung  $C_{10} H_{16} O_2 N_2 S_2 = CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot S \cdot C(CO \cdot CH_3) : C(NH_2) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit Dithio-bis-[acetylacetonmonoimid]  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ , Bd. I, S. 852.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_6 H_{10} O_2$ .

1. *Aminoderivat des Hexen-(2)-ol-(1)-ons-(4)*  $C_6 H_{10} O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Äthyläther des 2-Amino-hexen-(2)-ol-(1)-ons-(4)  $C_6 H_{10} O_2 N = C_2 H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Äthoxy- $\delta$ -oxo- $\beta$ -imino-hexan  $C_2 H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , Bd. I, S. 853.

2. *Aminoderivat des 3-Methyl-penten-(2)-ol-(1)-ons-(4)*  $C_6 H_{10} O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ .

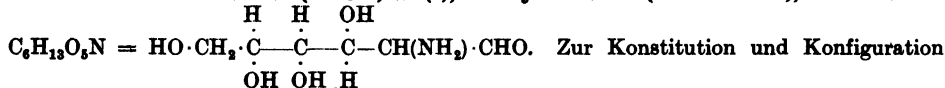
Äthyläther des 2-Amino-3-methyl-penten-(2)-ol-(1)-ons-(4)  $C_6 H_{10} O_2 N = C_2 H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Äthoxy- $\delta$ -oxo- $\beta$ -imino- $\gamma$ -methyl-pentan  $C_2 H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ , Bd. I, S. 853.

## 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_n H_{2n} O_5$ .Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_6 H_{12} O_5$ .

1. *Aminoderivate des Hexantetrol-(3.4.5.6)-als-(1), das konfigurativer der d-Glykose entspricht*  $C_6 H_{12} O_5 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ .

2-Amino-hexantetrol-(3.4.5.6)-al-(1), d-Glykosamin (Glucosamin), Chitosamin



vgl.: TIEMANN, B. 19, 50; E. FISCHER, Tr., B. 27, 139; E. F., LEUCHS, B. 35, 3789; 36, 25; NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, B. 35, 4009.

*Bildung durch Spaltung von Naturprodukten.* Glykosamin entsteht bei der Spaltung von Chitin (tierischen und pflanzlichen Ursprungs) (Syst. No. 4870) mit heißer konz. Salzsäure (LEDDERHOSE, B. 9, 1200; H. 2, 214; WINTERSTEIN, B. 27, 3113; 28, 167, 1372; H. 21, 136; GILSON, C. r. 120, 1001; B. 28, 821). Bildet sich auch aus Proteinen, besonders aus Glykoproteiden (Syst. No. 4847), bei der Spaltung mit Säuren: so aus den Mucinen des Sputums und der Submaxillärdrüse (F. MÜLLER, Z. B. 42, 483, 487, 488, 513, 524, 529); aus dem Pseudomucin (ZÄNGERLE, C. 1900 I, 1035; NEUBERG, HEYMANN, B. Ph. P. 2, 206, 208, 209; vgl. F. MÜ., Z. B. 42, 488, 530) und Paramucin (vgl. STEUDEL, H. 34, 381, 383) der Ovarialcysten; aus Ovomucoid (ZANETTI, C. 1898 I, 625; SEEMANN, C. 1898 II, 1271); aus Serumucoid (ZA., G. 33 I, 162; BYWATERS, Bio. Z. 15, 335); aus den Glykoproteiden der Eihüllen von Sepia officinalis, sowie der Grundsubstanz von Chondrosia reniformis (v. FÜRTH, B. Ph. P. 1, 252, 255, 257); ferner aus (vorteilhaft vorher in Alkali aufgequollenem) Ovalbumin (Syst. No. 4825) (SE., C. 1898 II, 1271; F. MÜ., Z. B. 42, 532; LANGSTEIN, H. 31, 52; 42, 171; B. Ph. P. 6, 349; vgl. ABDERHALDEN, BERGELL, DÖRPING-

HAUS, *H.* 41, 533; s. auch FRÄNKEL, *M.* 19, 763; L., *B. Ph. P.* 2, 234, 236) und Conalbumin (Syst. No. 4827) (LA., *B. Ph. P.* 1, 103); aus (einer eingreifenden Vorbehandlung mit Alkali unterworfenem) Serumalbumin (Syst. No. 4826) (in sehr geringer Menge) (LA., *B. Ph. P.* 1, 263, 265; 6, 352; *B.* 35, 176; *H.* 42, 172; vgl. dagegen A., BE., D., *H.* 41, 533); aus Euglobulin (Syst. No. 4828) (LA., *B. Ph. P.* 1, 93); aus Serumglobulin (Syst. No. 4828) (in sehr geringer Menge) (LA., *M.* 26, 533; vgl.: *B. Ph. P.* 1, 518, 522; 6, 353; *M.* 24, 451, 457, 471; 25, 459; *H.* 42, 173; A., BE., D., *H.* 41, 531); aus einem aus Eigelb isolierten Eiweißkörper (NEUBERG, *B.* 34, 3963); aus Lebereiweiß (NEU., MILCHNER, *Berl. klin. Wchschr.* 41, 1081; *C.* 1904 II, 1422).

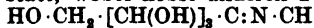
**Synthetische Bildung.** Man führt d-Glykosaminsäure  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 376) (die durch Aufbau aus d-Arabinose mit Ammoniak und Blausäure usw. gewonnen werden kann) mittels Alkohols und Salzsäure in ihr (sirupöses) salzsaures Lacton über und reduziert dasselbe mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (E. FISCHER, LEUCHS, *B.* 36, 27, 28).

**Darstellung.** Man mazeriert (mechanisch möglichst gereinigte) Hummerscheren und Hummerpanzer 24 Stdn. mit kalter verd. Salzsäure, zerschneidet sie, befreit sie von noch anhaftenden Fasern und Fleischteilen, übergießt 100 g des so vorbereiteten Materials mit rauchender Salzsäure, erhitzt zum gelinden Sieden, verdampft so lange, bis sich reichlich Krystalle von salzsaurem Glykosamin bilden, kühlt rasch ab, filtriert auf der Nutsche, wäscht mit wenig kalter Salzsäure nach, gewinnt aus der Mutterlauge durch Eindampfen weitere Mengen von salzsaurem Glykosamin und krystallisiert zur Abscheidung von häufig beigemengtem Gips und anderen Verunreinigungen aus Wasser um (LEDDERHOSE, *H.* 4, 141; E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 90; vgl. auch TIEMANN, *B.* 17, 243; 27, 119). Das freie Amin (vgl. dazu auch LED., *H.* 4, 153; TI., *B.* 17, 244, 245) gewinnt man aus dem salzsauren Salz durch Einw. von Diäthylamin in absol. Alkohol (in welchem das gebildete salzsaure Diäthylamin im Gegensatz zum freien Glykosamin löslich ist) (BREUER, *B.* 31, 2194) oder von Natrium-methylat in absol. Methylalkohol (LOBBY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *B.* 31, 2476; *R.* 18, 79).

Zur Abscheidung von Glykosamin aus den Spaltungsprodukten der Proteine stellt man vorteilhaft (evtl. nach Entfernung der komplizierteren Eiweißabbaukörper) mit Hilfe von Benzoylchlorid und Alkali Benzoylderivate des Glykosamins her (s. besonders F. MÜLLER, *Z. B.* 42, 513, 517). Weiteres vgl. bei Nachweis, S. 330.

**Eigenschaften.** Nadeln (aus Methylalkohol). F: 105–110° (LOBBY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 18, 79), 110° (unter Zers.) (BREUER, *B.* 31, 2195). — Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 38 Tln. siedendem absol. Methylalkohol, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, kaltem und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (BREV.). —  $[\alpha]_D$  in 0,4%iger wäBr. Lösung: +44° (L. D. BRUYN, v. E.);  $[\alpha]_D$  in Wasser (unmittelbar nach der Lösung): +48,64° (0,2508 g in 25 ccm Wasser), +47,08° (0,7455 g in 20 ccm Wasser) (BREV.); zum Drehungsvermögen vgl. auch HUDSON, *Am. Soc.* 31, 74. — Die wäBr. Lösung reagiert alkalisch (BREV.).

**Chemisches Verhalten.** Vollkommen trocken aufbewahrt, ist reines freies Glykosamin gut haltbar; in wäBr. sowie methylalkoh. Lösung findet allmählich teilweise Zersetzung statt, wobei nebst anderen Produkten Bis-tetraoxybutyl-pyrazin



(Syst. No. 3554) entsteht (LOBBY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *B.* 31, 2476; *R.* 18, 80; STOLTE, *B. Ph. P.* 11, 20; vgl. auch BREUER, *B.* 31, 2195). Freies Glykosamin reduziert alkalische und auch neutrale Lösungen von Schwermetallsalzen schon in der Kälte (BREV.). 1 Mol.-Gew. salzsaures Glykosamin reduziert genau so viel Kupfer (FEHLINGSche Lösung) wie 1 Mol.-Gew. Glykose (LEDDERHOSE, *H.* 4, 147). Bromwasser oxydiert halogenwasserstoffsaures Glykosamin zu d-Glykosaminsäure (E. FISCHER, TIEMANN, *B.* 27, 142; vgl. NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, *B.* 35, 4012). Beim Erwärmen mit

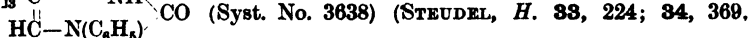
verd. Salpetersäure entsteht Isozuckersäure  

$$\text{HO}\cdot\text{CH}\text{---}\text{CH}\cdot\text{OH}$$
(Syst. No. 2617) (TI., *B.* 17, 246; 27, 119, 124; TI., HAARMANN, *B.* 16, 1258). Glykosamin wird von Natriumamalgam in alkal. Lösung kaum angegriffen (MAQUENNE, *C. r.* 137, 660; *Bl.* [3] 29, 1218).

Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure Chitose  

$$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHO}$$
(Syst. No. 2548) (LED., *H.* 4, 154; TI., *B.* 17, 245; E. F., TI., *B.* 27, 138; E. F., ANDREAE, *B.* 36, 2589). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Ammoniak, etwas Milchsäure und Brenzcatechin (LED., *H.* 4, 143, 144). Durch 10-stdg. Kochen mit konz. Barytwasser werden geringe

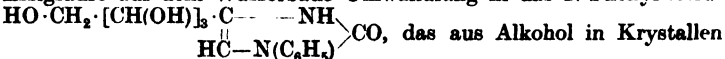
Mengen von d-Erythronsäure (Bd. III, S. 411) gebildet (ORGLER, NEUBERG, *H.* 37, 423). Durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Glykosamin und nachfolgende Verseifung entstehen zwei stereoisomere 3-Amino-heptanpentol-(2.4.5.6.7)-säuren-(1)HO·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(NH<sub>2</sub>)·CO<sub>2</sub>H (Syst. No. 376) (NEU., W., *NEU.*, *B.* 35, 4018; NEU., W., *B.* 36, 618). Bindung von Kohlensäure in Gegenwart von Kalkmilch: H. LIEBERMANN, *H.* 58, 87. — Durch Schütteln von salzsaurem Glykosamin mit Phenylisocyanat in alkal. Lösung und nachfolgendes Erhitzen des sich aus der alkal. Lösung abscheidenden Reaktionsproduktes mit 20%iger Essigsäure erhält man das N-Phenyl-tetraoxybutyl-imidazolon



371); die Einw. von Phenylsenföl auf salzsaures Glykosamin in Aceton in Gegenwart von Natriumcarbonat führt zu dem analogen, geschwefelten Imidazolkörper (NEU., W., *B.* 34, 3843). Bei mehrstündigem Erhitzen von salzsaurem Glykosamin mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in Wasser entsteht d-Glykose-phenylsazon (Syst. No. 2006) (Tr., *B.* 19, 50; vgl. F. MÜLLER, *Z. B.* 42, 501, 525).

*Physiologisches Verhalten.* Salzsaures Glykosamin gärt nicht mit Hefe (LED., *H.* 4, 151). Über Vergärung durch Einw. von faulendem Fibrin in Gegenwart von Calciumcarbonat s. LED., *H.* 4, 150. Salzsaures Glykosamin ist eine gute Nährquelle für *Aspergillus niger* (CZAPPEK, *B. Ph. P.* 2, 561, 562). — Verhalten von salzsaurem und freiem Glykosamin im Tierkörper: FABIAN, *H.* 27, 167; OFFER, FRÄNKEL, *C.* 1900 I, 211; LÜTJE, zitiert nach F. MÜLLER, *Z. B.* 42, 544; CATHCART, *H.* 39, 423; BAUMGARTEN, *C.* 1905 II, 849; BIAL, *C.* 1905 II, 1736; STOLTE, *B. Ph. P.* 11, 25; vgl. auch: FORSCHBACH, *B. Ph. P.* 8, 313; K. MEYER, *B. Ph. P.* 9, 134; ABDERHALDEN, *Biochemisches Handlexikon*, Bd. II [Berlin 1911], S. 538.

*Nachweis.* Zum Nachweis des Glykosamins unter den Spaltkörpern der Naturprodukte dienen vielfach die charakteristischen Krystalle seines salzsauren Salzes, die direkt auskristallisieren oder durch Verseifung primär isolierten benzoilierten Glykosamins gewinnbar sind (vgl. z. B.: WINTERSTEIN, *B.* 27, 3113; 28, 167; *H.* 21, 137; GILSON, *C. r.* 120, 1001; F. MÜLLER, *Z. B.* 42, 526, 530, 531; LANGSTEIN, *H.* 31, 55; 42, 171; *M.* 26, 533; SCHOLL, *M.* 29, 1033). Nach STEUDEL (*H.* 33, 223; 34, 369, 373, 383) läßt man zum Nachweis von Glykosamin auf die alkal. gemachte Flüssigkeit in der Kälte unter Schütteln Phenylisocyanat einwirken, saugt den ausfallenden Niederschlag ab (die aus etwa vorhandenen Aminosäuren gebildeten Reaktionsprodukte bleiben in der alkal. Flüssigkeit gelöst) und bewirkt durch Erwärmen desselben mit 20%iger Essigsäure auf dem Wasserbade Umwandlung in das N-Phenyl-tetraoxybutyl-imidazolon



vom Schmelzpunkt 210° gewonnen wird. Nach NEUBERG, WOLFF (*B.* 34, 3841, 3845, 3846; vgl. auch: N., *B.* 34, 3964; N., HEYMANN, *B. Ph. P.* 2, 207) identifiziert man Glykosamin dadurch, daß man mit verd. Salpetersäure zu Isozuckersäure bzw. Norisozuckersäure (Syst. No. 2617) oxydiert und diese (nach Trennung von anderen, etwa vorhandenen Eiweißspaltungsprodukten in Form des Bleisalzes und nach dessen Zerlegung durch Schwefelwasserstoff) in Form der charakteristischen, bei 208° schmelzenden Krystalle von norisozucker-saurem Cinchonin (Syst. No. 2617) isoliert; dieser Nachweis gelingt auch in Gegenwart von Kohlehydratkomplexen, die bei der Oxydation in Zuckersäure (deren Cinchoninsalz viel leichter löslich ist als das der Norisozuckersäure) oder Schleimsäure (die optisch inaktiv und schwerer löslich ist als Isozuckersäure und Zuckersäure) übergehen.

*Salze.* C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N + HCl. Ist in zwei Modifikationen erhalten worden (TANRET, *Bl.* [3] 17, 802): α-Modifikation. Krystalle (aus Wasser) von deutlich süßem Geschmack mit bitterem, salzigem Nachgeschmack (LEDDERHOSE, *B.* 9, 1200; *H.* 4, 141, 142). Monoklin sphenoidisch (BÜCKING, *H.* 4, 142; WYROUBOW, *Bl.* [3] 17, 804; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 440; s. auch: SCHWANDTKE, *Z. B.* 42, 527; BRUHNS, *H.* 31, 55; 42, 171). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (LED.). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: in Wasser (unabhängig von der Konzentration): 100° unmittelbar nach der Auflösung (TA.); vgl. F. MÜ., *Z. B.* 42, 526; die spezifische Drehung der Lösung sinkt beim Stehen oder gelinden Erwärmen (WINTERSTEIN, *B.* 27, 3114 Anm.; *H.* 21, 138; F. MÜ.; SUNDWIK, *H.* 34, 157) bis zum Werte [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +72,50° der β-Modifikation (TA.; vgl. LED.; WEGSCHEIDER, *B.* 19, 52; HOPPE-SEYLER, *H.* 20, 507). Für die Lösung in Salzsäure fand IRVINE (*Soc.* 95, 570) [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +51,3° (c = 1,6160). β-Modifikation. *B.* Man löst 1 Tl. der α-Modifikation in 2 Tln. Wasser bei 60°, kühlt ab und gießt sogleich unter heftigem Rühren in 10 Tle. absol. Alkohols, wobei die β-Modifikation ausfällt (TA.). Hexagonale (WYROUBOW) Blättchen (TA.). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> in Wasser (unabhängig von der Konzentration): +72,50° (TA.). — C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N + HBr. Prismen (aus Wasser) (TIRMANN, *B.* 19, 51; vgl. BREUER, *B.* 31, 2197). Monoklin (sphenoidisch) (FOCK, *B.* 19, 156;

vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 426, 440). Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Äther (Tr.).  $[\alpha]_D^{25}$  in Wasser: +59,63° ( $p = 12,505$ ) (LANDOLT, *B.* 18, 155). —  $C_6H_{13}O_5N + HI$ . Glasglänzende Platten (aus Wasser oder Alkohol). Bräunt sich oberhalb 135°, zersetzt sich bei ca. 165° (BREUER, *B.* 31, 2197). — Oxalat  $2C_6H_{13}O_5N + C_2H_2O_4$ . Feine Nadeln (aus Wasser durch Alkohol und Äther). F: ca. 153° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (BREU.).

**Glykosaminoxim**  $C_6H_{14}O_5N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Das salzsaure Salz erhält man aus salzsaurem Glykosamin und überschüssigem (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, *B.* 35, 4017) freiem Hydroxylamin in wäbr.-alkoh. Lösung (WINTERSTEIN, *B.* 29, 1393); das freie Oxim gewinnt man daraus durch Zerlegen mit Diäthylamin in Alkohol (BREUER, *B.* 31, 2198). Das freie Oxim entsteht auch direkt aus freiem Glykosamin und Hydroxylamin in absol. Methylalkohol (BREU.). — Prismatische Krystalle (aus absol. Methylalkohol). Bräunt sich schon etwas unter 100° und schmilzt bei ca. 127° (BREU.). —  $C_6H_{14}O_5N_2 + HCl$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166° (W.). Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem verd. Alkohol (W.). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Pentaacetyl-d-glykosaminsäure-nitril  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$  (Syst. No. 376) (NEU., W., NEI.).

**Glykosaminsemicarbazon**  $C_6H_{14}O_5N_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus salzsaurem Glykosamin und freiem Semicarbazid in wäbr.-alkoh. Lösung; das freie Semicarbazon gewinnt man daraus durch Erwärmen mit Diäthylamin in Alkohol (BREUER, *B.* 31, 2199). — Nadeln (aus starkem Alkohol). F: 165° (Zers.). —  $C_6H_{14}O_5N_4 + HCl$ . Nadeln (aus ca. 90%igem Alkohol). Beginnt bei 140°, sich zu färben, zersetzt sich zwischen 160–170°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Methyl- und Äthylalkohol.

**N-Acetyl-glykosamin**  $C_8H_{15}O_6N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHO$ . *B.* Aus Glykosamin und Essigsäureanhydrid in wenig absol. Methylalkohol bei Zimmertemperatur (BREUER, *B.* 31, 2198; vgl. K. MEYER, *B. Ph. P.* 9, 136). Bei 2–3-tägiger Einw. von kalter 70%iger Schwefelsäure auf Chitin (FRÄNKEL, KELLY, *M.* 23, 125). — Nadeln (aus absol. Methylalkohol). Krystallographisches: *Fr.*, *Ke.* Bräunt sich oberhalb 150°, zersetzt sich bei ca. 190° (BREU.; *Fr.*, *Ke.*). Leicht löslich in Wasser und siedendem Methylalkohol (BREU.), ziemlich schwer löslich in Äthylalkohol, unlöslich in Äther (*Fr.*, *Ke.*).  $[\alpha]_D^{25}$ : +41,86° (0,3725 g in 20 ccm Wasser), +39,71° (0,2342 g in 15 ccm Wasser) (*Fr.*, *Ke.*), +36,33° (0,2717 g in 15 ccm Wasser) (K. MEY.). Reagiert neutral (*Fr.*, *Ke.*). — Verhalten im Tierkörper: K. MEY.

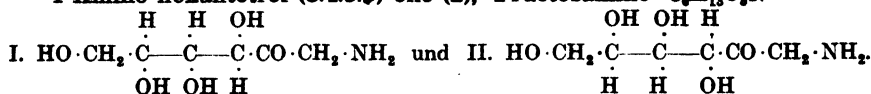
**Monoacetyldiglykosamin**  $C_{14}H_{28}O_{10}N_2$  s. bei Chitin (Syst. No. 4870).

**Pentaacetyl-glykosamin**  $C_{16}H_{23}O_{10}N = C_6H_5O_5N(C_2H_3O)_5$ . *B.* Bei der Acetylierung von salzsaurem Glykosamin durch kurzes Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bilden sich zwei isomere Pentaacetate, die beide durch siedende verd. Salzsäure fast quantitativ wieder in salzsaures Glykosamin zurückgeführt werden (LOBBY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* 18, 83). —  $\alpha$ -Pentaacetat. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 183,5°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Die 2%ige Lösung in Chloroform ist inaktiv. —  $\beta$ -Pentaacetat. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 133°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.  $[\alpha]_D^{25}$ : in 2%iger Chloroformlösung: +86,5°.

**N-Carbäthoxy-glykosamin, Glykosamin-N-carbonsäureäthylester**  $C_8H_{17}O_7N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CHO$ . *B.* Aus einer Lösung von salzsaurem Glykosamin und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Bleioxyd (FORSCHBACH, *B. Ph. P.* 8, 317). — Krystalle. Bräunt sich bei 165°, schmilzt bei 166–167° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser; 100 ccm einer gesättigten Lösung in Wasser enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 32,66 g; 100 ccm einer gesättigten Lösung in 99,8%igem Alkohol enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 0,2675 g; unlöslich in Äther, Benzol.  $[\alpha]_D^{25}$ : +33,18° (in Wasser;  $p = 14,8515$ ). Die wäbr. Lösung reagiert neutral. — Reduziert Wismut- und Kupfersalze. Wird durch Alkalilaugen unter Entwicklung von Caramelgeruch zersetzt. Beim Erhitzen der wäbr. Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat entsteht eine Verbindung  $C_{15}H_{21}O_8N_2$  (s. bei Umwandlungsprodukten des Phenylhydrazins, Syst. No. 1947). — Ist nicht gärungsfähig. Verhalten im Tierkörper: F.

**2. Aminoderivate von Hexantetrol-(3.4.5.6)-onen-(2), die konfigurativen den Fructosen entsprechen**  $C_6H_{13}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2$ .

1-Amino-hexantetrol-(3.4.5.6)-one-(2), Fructosamine  $C_6H_{13}O_5N =$



a) *In Salzen linksdrehendes Fructosamin, d-Fructosamin, Isoglykosamin* (Konfiguration entsprechend Formel I) (vgl. E. FISCHER, B. 27, 3215). B. Man suspendiert 1 Tl. d-Glykose-phenylosazon (Syst. No. 2006) in einem Gemisch aus 6 Tln. absol. Alkohol und 2 Tln. Wasser und trägt allmählich bei 40–50° unter Schütteln 2½ Tle. Zinkstaub und 1 Tl. Eisessig ein (E. FISCHER, B. 19, 1921; vgl. MAQUENNE, Bl. [3] 29, 1216). — Sirup. Wird aus der Lösung in Alkohol durch Äther gefällt; die wäßr. Lösung der Salze dreht stark nach links (E. F.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung usw. wie Glykose (E. F.). Wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in ein Gemisch von Mannamin (S. 306) und Glykamin (S. 305) verwandelt (M., C. r. 187, 659; Bl. [3] 29, 1217). Wird von salpetriger Säure in d-Fructose (Bd. I, S. 918) übergeführt (E. F., TAFEL, B. 20, 2570). Die Lösung der Salze färbt sich beim Erwärmen mit verd. Alkalien sehr rasch gelb und entwickelt  $\text{NH}_3$  (E. F.). Isoglykosamin regeneriert sehr leicht mit Phenylhydrazin d-Glykose-phenylosazon (E. F.).

Acetat  $C_6H_{13}O_5N + C_2H_4O_2$ . Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Bräunt sich bei 135° und schmilzt unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (E. F.). — Oxalat  $C_6H_{13}O_5N + C_2H_2O_4$ . Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 140–145°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absol. Alkohol (E. F.).

b) *Inaktives Fructosamin, α-Acrosamin* (Konfiguration entsprechend Formel I + Formel II). B. Beim Behandeln von α-Acrose-phenylosazon (Syst. No. 2006) mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, TAFEL, B. 20, 2573). — Optisch inaktiv. — Reduziert in der Hitze FEHLINGSche Lösung. Mit salpetriger Säure entsteht α-Acrose (Bd. I, S. 927). Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien unter Abgabe von  $\text{NH}_3$ . Regeneriert mit Phenylhydrazin α-Acrose-phenylosazon. — Oxalat  $2C_6H_{13}O_5N + C_2H_2O_4$ .

## G. Amino-carbonsäuren.

(Aminosäuren.)

Über die Isolierung der einzelnen Aminosäuren aus den Gemischen, welche bei der Hydrolyse von Proteinen entstehen, s. die zusammenfassende Schilderung in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien, 1910], S. 470 ff.

Über Beziehungen zwischen Konstitution und Geschmack der Aminosäuren vgl.: E. FISCHER, B. 35, 2662 Anm.; 39, 2328; E. FISCHER, WARBURG, B. 38, 4005; F. EHRLICH, B. 40, 2545.

Die Monoamino-monocarbonsäuren der Fettreihe sind gegen Phenolphthalein sehr schwach sauer (vgl. H. MEYER, M. 21, 913); durch Formaldehyd wird die Aminogruppe gebunden, und die Verbindungen erscheinen dann je nach der Konzentration der Lösungen als mehr oder weniger starke Säuren (H. SCHIFF, A. 319, 59). Über die amphotere Natur der Aminosäuren s.: WINKELBLECH, Ph. Ch. 36, 546; WALKER, Ph. Ch. 49, 82; 51, 706; KÜHLING, B. 38, 1638; LUNDÉN, Ph. Ch. 54, 532; C. 1908 I, 2126; HOLMBERG, Ph. Ch. 62, 726; LEY, B. 42, 358, 371.

*Reaktionen.* Mit Eisenchlorid entsteht eine Rotfärbung, mit Kupfersulfat oder Kupferchlorid eine blaue Färbung. In alkal. Flüssigkeit lösen die Aminosäuren Kupferoxyd. Mercuronitrat wird in der Kälte langsam, in der Wärme rascher reduziert (HOFMEISTER, A. 189, 6). — Nachweis durch Überführung in Diazosäureester: CURTIUS, B. 17, 959.

Zur Identifizierung und Abscheidung eignen sich:

- die Kupfersalze (vgl. HOFMEISTER, A. 189, 16);
- die Silbersalze (vgl. KUTSCHER, C. 1902 II, 190);
- die Erdalkalisalze von Carbaminsäuren (N-Carboxy-amino-carbonsäuren), wie  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die mit Kalkmilch oder Barytwasser versetzten wäßr. Lösungen der Aminosäuren erhalten werden (SIEGFRIED, B. 39, 397; s. auch SIEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 423);

die Aryl-ureidosäuren und Aryl-hydantoine, wie  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$ , zu denen man durch Einw. von Phenylisocyanat (PAAL, *B.* 27, 974; PAAL, ZITTELMANN, *B.* 36, 3337) oder  $\alpha$ -Naphthylisocyanat (NEUBERG, MANASSE, *B.* 39, 2359; NEUBERG, ROSENBERG, *C.* 1907 II, 1157) gelangt;

die N-Arylsulfonyl-aminocarbonsäuren, wie  $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , die man durch Schütteln der Alkalisalzlösungen mit der äther. Lösung von  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid (E. FISCHER, BERGELL, *B.* 35, 3779) oder 4-Nitrotoluol-sulfochlorid (2) (SIEGFRIED, *H.* 43, 68) erhält.

Auf das Verhalten gegen Formaldehyd (SCHIFF, vgl. oben) läßt sich eine Titration der Aminosäuren („Formol-Titrierung“) gründen; vgl.: SÖRENSEN, *Bio. Z.* 7, 45; SÖRENSEN, JESSEN-HANSEN, *Bio. Z.* 7, 407; v. HENRIQUES, *H.* 60, 1.

Über Darstellung von Estern der Aminosäuren, wie  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ , ihre Eigenschaften und die Verwertung ihrer Destillierbarkeit zur Trennung von Aminosäurengemischen s.: E. FISCHER, *B.* 34, 433; 39, 540, 546, 583.

Über Darstellung der salzsauren Aminosäure-chloride, wie  $H_2N \cdot CH_2 \cdot COCl + HCl$ , s.: E. FISCHER, *B.* 38, 606, 2914; 39, 544.

Über die Darst. von  $\alpha$ -Aminosäure-nitrilen  $R \cdot CH(NH_2) \cdot CN$  bzw.  $(R)(R')C(NH_2) \cdot CN$  aus Aldehyden  $R \cdot CHO$  bzw. Ketonen  $R \cdot CO \cdot R'$  durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Blausäure und Ammoniak oder umgekehrt s.: TIEMANN, *B.* 13, 381; 14, 1957; DELÉPINE, *Bl.* [3] 29, 1178; STADNIKOW, *B.* 40, 1014; *C.* 1908 II, 502. Über ihre Bildung aus Aldehyden und Ketonen in einer Operation durch Behandlung mit Ammoniumcyanid bzw. einem Gemisch von Kaliumcyanid mit Ammoniumchlorid s.: LJUBAWIN, *B.* 14, 2686; GULEWITSCH, WASMUS, *B.* 39, 1181; ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* 39, 1722; BUCHERER, *B.* 39, 2033.

Die N-Trialkyl-Derivate der Aminosäuren werden nach ihrem einfachsten Vertreter — dem gewöhnlichen Betain  $(CH_3)_3N \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$  (s. S. 347) — unter dem Klassennamen „Betaine“ zusammengefaßt; über ihre Deutung unter Annahme von Nebenvalenzen s. WERNER, *B.* 36, 157. Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Betainen beim Erhitzen: WILLSTÄTTER, *B.* 35, 584; WIL., KAHN, *B.* 37, 1853.

Die inneren, monomolekularen, cyclisch konstituierten Anhydride, in welche  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminosäuren durch Abspaltung von Wasser sehr leicht und glatt übergehen, wie  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$  bzw.  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$  bezeichnet man auf Grund der ersten Formel als Lactame, auf Grund der zweiten (desmotropen) als Lactime. Sie sind entsprechend dem System dieses Handbuchs (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 2) als Oxo-Derivate heterocyclischer Stammkerne eingeordnet. Die Anhydro-Derivate der Aminosäuren, welche durch intermolekulare acyclische Amidbildung entstehen, wie:  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ,  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  usw., haben den Klassennamen „Polypeptide“ erhalten und werden je nach der Anzahl der zu einem Molekül verkuppelten Aminosäure-Reste als Dipeptide, Tripeptide usw. unterschieden. Über ihre Geschichte, die Methoden zur Darstellung, die Eigenschaften und das Verhalten s. die Zusammenfassung von E. FISCHER, *B.* 39, 551 ff.

## 1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

### a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$ .

1. Aminomethansäure, Aminoameisensäure, Kohlensäuremonoamid, Carbamidsäure  $CH_3O_2N = H_2N \cdot CO_2H$  s. Bd. III, S. 20.

2. Aminoderivate der Äthansäure  $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$ .

Aminoäthansäure, Aminomethancarbonsäure, Aminoessigsäure, Glykokoll, Glycin (Leimzucker, Leimsüß)  $C_2H_5O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

## Vorkommen.

Im Zuckerrohr (SHOREY, *Ann. Soc.* **19**, 882; **20**, 133). — Im Muskelgewebe der Muschel *Pecten irradians* (CHITTENDEN, *A.* **178**, 273) und *Pecten opercularis* (KELLY, *B. Ph. P.* **5**, 382). Im normalen Blut (BINGEL, *H.* **57**, 382). Im menschlichen Harn bei Gicht, Leukämie und Pneumonie (IGNATOWSKI, *H.* **42**, 371; FORSSNER, *H.* **47**, 24; WOHLGEMUTH, *C.* **1906** II, 1452; LIPSTEIN, *B. Ph. P.* **7**, 527; HIRSCHSTEIN, *A. Pth.* **59**, 406), bei Phosphorvergiftung (WOHLGEMUTH, *H.* **44**, 79). Im Harn von Hunden (ABDERHALDEN, BARKER, *H.* **42**, 526) und von Kaninchen (ABD., BERGELL, *H.* **39**, 464) bei Phosphorvergiftung. Zur Frage des Vorkommens im normalen menschlichen Harn vgl.: EMBDEN, REESE, *B. Ph. P.* **7**, 411; ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* **47**, 339; FORSSNER, *H.* **47**, 24; SAMUELY, *H.* **47**, 376; WOHLGEMUTH, NEUBERG, *C.* **1906** II, 895; SEO, *A. Pth.* **58**, 448; EMBDEN, MARX, *B. Ph. P.* **11**, 308; HIRSCHSTEIN, *A. Pth.* **59**, 406; OEHLER, *Bio. Z.* **21**, 484; v. REUSS, *C.* **1909** II, 47. Über Vorkommen im menschlichen Kot vgl. v. ÖFELE, *P. C. H.* **49**, 203.

Über Glycin als intermediäres, sich mit Säuren zu Acyl-glycinen (z. B. Hippursäure = Benzoylglycin) paarendes Stoffwechselprodukt vgl. die Literatur-Zusammenstellungen bei ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 3. Aufl., Tl. I [Berlin und Wien 1914], S. 562 ff. und ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. IV, S. 400 ff.

Über Vorkommen von Glycin als Komponente von Proteinen vgl. die Angaben über seine Bildung durch Proteinspaltung, S. 335.

## Bildung.

Man läßt auf eine aus Formaldehyd und Blausäure erhaltene Lösung von Glykolsäurenitril  $HO \cdot CH_2 \cdot CN$  überschüssiges Ammoniak einwirken und verseift das entstandene Aminoacetonitril mit Barythydrat (ESCHWEILER, *A.* **278**, 237). Man kocht das aus Formaldehyd und Ammoniumcyanid erhaltliche Methylenaminoacetonitril  $CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CN$  mit alkoh. Salzsäure (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 60). — Beim Behandeln von Glyoxal mit Ammoniumcyanid und dann mit verd. Schwefelsäure (LJUBAWIN, *Ж.* **13**, 329; **14**, 281). — Bei der Einw. von Ammoniak in Wasser oder verd. Alkohol auf Chloressigsäure (CAHOUS, *A.* **109**, 30; HEINTZ, *A.* **122**, 257; **124**, 298; **145**, 52; MAUTHNER, SUIDA, *M.* **9**, 732; **11**, 374; KRAUT, *B.* **23**, 2577; *A.* **266**, 295). Beim Erhitzen von Chloressigsäure mit festem Ammoniumcarbonat auf 60–70° und zuletzt auf 130° (NENCKI, *B.* **16**, 2828). Man führt den aus Chloressigsäure-äthylester und Phthalimidkalium erhaltlichen Phthalylglycinester

$C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  durch Kochen mit einer wäßr. Kalilösung in N-[o-Carboxybenzoyl]-glycin  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 973) über und spaltet dieses durch Kochen mit Salzsäure (GABRIEL, KROSEBERG, *B.* **22**, 427). Aus Bromessigsäure und Ammoniak (PERKIN, DUPPA, *A.* **108**, 112). Beim Erhitzen von Hexamethylentetramin  $C_6H_{12}N_4$  (Bd. I, S. 583) mit überschüssigem Chloressigsäureäthylester entsteht die Verbindung  $C_14H_{22}ON_8Cl$  (Bd. I, S. 588), welche durch Kochen mit alkoh. Salzsäure in Glycin, Ammoniumchlorid und Formaldehyd-diäthylacetal  $CH_3(O \cdot C_2H_5)_2$  zerlegt wird (BOURCET, *Bl.* [3] **19**, 1005). — Durch Sättigen von Glyoxylsäure mit Ammoniumcarbonat, Zufügen der gleichen Menge Glyoxylsäure, gelindes Erwärmen und Spalten des sirupösen Reaktionsproduktes (Formylglycin) mit Salzsäure bei 120° (ERLENMEYER jun., KUNLIN, *B.* **35**, 2438). — Bei der Reduktion von Cyanameisensäure-äthylester mit Zink und wenig konz. Salzsäure in alkoh. Lösung (WALLACH, *A.* **184**, 14). Beim Einleiten von Dicyan in kochende Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (EMMERLING, *B.* **6**, 1351). — Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Isonitrosothioglykolsäure  $HS \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$  (Bd. II, S. 564) (ANDREASCH, *M.* **6**, 831). — Beim Erhitzen von Hydantonsäure  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit rauchender Jodwasserstoffsäure (MENSCHUTKIN, *A.* **153**, 105). Beim Kochen von Hippursäure  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 920) mit Salzsäure (DESSAIGNES, *A.* **58**, 322). Beim Erhitzen der Verbindung

$\begin{smallmatrix} H_2C \\ | \\ H_2C - CH_2 \end{smallmatrix} \cdot N \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO$  (Syst. No. 3588) mit konz. Salzsäure auf 150° (LE-

VEHE, BEATTY, *B.* **39**, 2060). — Bei der Reduktion von Diazoessigester  $N_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3642) in Äther mit Zinkstaub und überschüssigem Eisessig (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 440). Bei 4-stdg. Erhitzen auf 150° von 3 g Thiouramil

$HN \cdot CS \cdot CH \cdot NH_2$  (Syst. No. 3774) mit 60 g Salzsäure (D: 1,19) (E. FISCHER, ACH, *A.* **288**, 163). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Harnsäure (Syst. No. 4156) im geschlossenen Rohr bei 160–170° (STRÖCKER, *Z.* **1868**, 215). Bei der Zers. von harnsaurem Kalium in wäßr. Lösung (als intermediäres Zersetzungsprodukt) (HIRSCHSTEIN, *A. Pth.* **59**, 404). Beim Behandeln der Verb.

$\text{HN}:\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{S} \text{---} \text{C}:\text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$  (Syst. No. 4299) mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure (ANDREASCH, *M.* 6, 827). — Beim Kochen von Glykcholsäure  $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{N}$  (Syst. No. 4870), mit Barytwasser oder Mineralsäure (STRECKER, *A.* 65, 130; 67, 16, 25).

Glycin entsteht neben anderen Spaltungsprodukten bei der Hydrolyse mancher Eiweißstoffe durch Säuren, Alkalien oder Enzyme. So erhält man Glycin bei der Hydrolyse von Edestin (aus Hanf) (Syst. No. 4812) mit rauchender Salzsäure (ABDERHALDEN, *H.* 37, 500), von Serumglobulin (Syst. No. 4828) mit Schwefelsäure (SPIRO, *H.* 28, 185; ABDERHALDEN, *FALTA*, *H.* 39, 144; *ABD.*, *H.* 44, 22, 42), von Fibrinogen (Syst. No. 4828) und von Fibrin (Syst. No. 4828) mit Schwefelsäure oder Salzsäure (SPIRO, *H.* 28, 187; ABDERHALDEN, VOITNOVICI, *H.* 52, 371), von Blutfibrin mit Papayotin (EMMERLING, *B.* 35, 698), von Heteroalbumose (Syst. No. 4830) mit Schwefelsäure (SPIRO, *H.* 28, 187). In reichlicher Menge bei der Hydrolyse von Leim (Gelatine) (Syst. No. 4836) mit Säuren oder Alkalien (BRACONNOT, *A. ch.* [2] 13, 114; MULDER, *J. pr.* [1] 16, 290; *A.* 28, 79; CH. FISCHER, *H.* 19, 173; E. FISCHER, LEVENE, ADERS, *H.* 35, 70; SKRAUP, HECKEL, *M.* 26, 1351) oder mit Pankreasenzymen (NENCKI, *B.* 7, 1598; *J. pr.* [2] 15, 395; JEANNERET, *J. pr.* [2] 15, 385), von Seidenfibroin (Syst. No. 4837) mit Schwefelsäure oder Salzsäure (CRAMER, *J. pr.* [1] 96, 87; SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *C. r.* 81, 1192; WEYL, *B.* 21, 1531; E. FISCHER, SKITA, *H.* 33, 183; ABDERHALDEN, RILLIET, *H.* 58, 340; *ABD.*, BEHREND, *H.* 59, 237; *ABD.*, BRAHM, *H.* 61, 258; *ABD.*, SINGTON, *H.* 61, 259; *ABD.*, BROSSA, *H.* 62, 130; *ABD.*, SPACK, *H.* 62, 132), von Spinnenseide mit Schwefelsäure oder Salzsäure (E. FISCHER, *H.* 53, 137), von Byssus der Muschel *Pinna nobilis* mit Schwefelsäure (*ABD.*, *H.* 55, 237). In geringeren Mengen bei der Hydrolyse des Seidenleims (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, *H.* 35, 221; *ABD.*, WORMS, *H.* 62, 143), des Keratins (Syst. No. 4837) mit Salzsäure oder Schwefelsäure (E. FISCHER, *B.* 34, 447; E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, *H.* 36, 462; A. WELLS, *H.* 46, 31; *ABD.*, LE COUNT, *H.* 46, 40; *ABD.*, VOITNOVICI, *H.* 52, 349), des Ichthyolepidins (Syst. No. 4837) mit Salzsäure (*ABD.*, *VOI.*, *H.* 52, 369), des Conchiolins (Syst. No. 4837) mit Schwefelsäure (WETZEL, *H.* 29, 399). In reichlicher Menge bei der Spaltung von Gorgonin (Syst. No. 4837) durch Barythydrat (HENZE, *H.* 38, 78), von Elastin (Syst. No. 4837) mit Salzsäure (HORBACZEWSKI, *M.* 6, 645; *ABD.*, SCHITTENHELM, *H.* 41, 293), oder mit Pankreasenzymen (WÄLCHLI, *J. pr.* [2] 17, 74), von Spongin (Syst. No. 4837) mit Schwefelsäure oder Salzsäure (STÄDELER, *A.* 111, 20; *ABD.*, STRAUSS, *H.* 48, 50). Zur Bildung bei der Hydrolyse des Hämoglobins (Syst. No. 4840) vgl.: SPIRO, *H.* 28, 185; *ABD.*, *H.* 37, 487 Anm., 504; *ABD.*, BAUMANN, *H.* 51, 401. Bei der Hydrolyse des Caseins (Syst. No. 4845) entsteht kein Glycin (SPIRO, *H.* 28, 188; *ABD.*, HUNTER, *H.* 47, 404). Über die Bildung des Glycins bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. IV, S. 392.

#### Darstellung.

Man tröpfelt in 12,5 l 26,5%iges Ammoniak unter beständigem Rühren die Lösung von 1 kg Chloressigsäure in 1 l Wasser, läßt 24 Stunden stehen, destilliert dann das  $\text{NH}_3$  ab, kocht den ammoniakfreien Rückstand mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd und verdunstet zur Krystallisation; das Kupfersalz zerlegt man durch Schwefelwasserstoff (KRAUT, *A.* 266, 295; s. auch Darst. des Äthylesters, S. 341). — Man sättigt eine Lösung von 95 g Chloressigsäure in 100 g Wasser mit einer konz. Kaliumcarbonatlösung ab, versetzt mit einer Lösung von 1,1 Mol.-Gew. Hexamethylentetramin (dargestellt durch Versetzen einer wäßr. Lösung von käuflichem Formaldehyd mit überschüssigem Ammoniak und Kochen bis zur Verjagung des Ammoniaks), verdampft im Vakuum, löst den Rückstand in 600 g Alkohol (von 95 Vol.-%), sättigt mit  $\text{HCl}$ , gießt das über der entstandenen teigigen Masse stehende Formaldehyd-diäthylacetal ab, zieht diese mit Alkohol (von 95 Vol.-%) gründlich aus und destilliert den Alkohol ab; man löst das zurückbleibende Öl (salzsauren Glycinäthylester) in Wasser, kocht mit überschüssigem Calciumcarbonat und feuchtem Kupferoxyd und zersetzt das Kupfersalz mit  $\text{H}_2\text{S}$  (AUGER, *Bl.* [3] 21, 6). — Man läßt 100 g Phthalimidkalium auf 65 g Chloressigsäureäthylester bei 140–150° einwirken, löst das Reaktionsprodukt in 50%igem siedendem Alkohol, saugt den beim Erkalten ausgeschiedenen Phthalylglycinester ab und führt ihn durch Kochen mit 10%iger Kalilösung (2 Mol.-Gew. Kali auf 1 Mol.-Gew. Ester) und Versetzen der erkalteten Lösung mit rauchender Salzsäure (2 Mol.-Gew.  $\text{HCl}$ ) in N-[o-Carboxy-benzoyl]-glycin  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  über; das in der Kälte ausgeschiedene N-[o-Carboxy-benzoyl]-glycin kocht man 2 Stunden lang am Kühler mit 2 Tln. 20%iger Salzsäure, worauf man mit Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat zur Trockne verdunstet; aus dem Rückstand wird, durch wenig eiskaltes Wasser, salzsaures Glycin ausgezogen (GABRIEL, KROSEBERG, *B.* 22, 428). — Eine aus käuflichem Formaldehyd und Blausäure dargestellte 30–40%ige Lösung von Glykolsäurenitril  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  wird mit dem 5-fachen Vol. 30%igen Ammoniakwassers versetzt und nach 12 Stdn. mit Barythydrat verseift (ESCHWEILER, *A.* 278, 237). — Man kocht 500 g Hippursäure



mit 2 l konz. Salzsäure 12 Stdn. lang, filtriert nach dem Erkalten von ausgeschiedener Benzoesäure ab, dampft das Filtrat auf ca.  $\frac{1}{2}$  l ein, entfernt die noch vorhandene Benzoesäure durch Ausschütteln mit Äther, konzentriert die vom Äther getrennte Lösung auf dem Wasserbade bis zum Festwerden, läßt erkalten, preßt den so erhaltenen Krystallkuchen, der aus salzsaurem Glycin besteht, gut ab und wäscht mit absol. Alkohol (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 157).

Befreiung des Glycins von anorganischen Salzen durch Lösen in Glycerin und Eindampfen der Lösung im Vakuum oder Fällen mit Alkohol: Höchster Farb., D. R. P. 141976; *C.* 1903 I, 1381.

Abscheidung des Glycins aus den Eiweißspaltungsprodukten s. Analytisches, S. 339.

### Eigenschaften

(auch Allgemeines über Salzbildung).

Monoklin prismatisch (SCHABUS, *J.* 1854, 676; HORSFORD, *A.* 60, 13; CURTIUS, *J. pr.* [2] 26, 155; SCHMELCHER, *Z. Kr.* 20, 113; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 98; vgl. indessen OSTROMYSSLENSKI, *B.* 41, 3039). Schmeckt stark süß (BRACONNOT, *A. ch.* [2] 18, 114). Bräunt sich bei 228° und schmilzt unter Gasentwicklung bei 232–236° (korr.) mit dunkler Purpurfarbe (CURTIUS, *J. pr.* [2] 26, 157). D: 1,1607 (*C.*, *J. pr.* [2] 26, 158). — Löslich in 4,3 Tln. kaltem Wasser (HORSFORD, *A.* 60, 13). Löslich in 930 Tln. Alkohol [D<sup>20</sup>: 0,828] (MULDER, *J. pr.* [1] 16, 291). Unlöslich in absol. Alkohol und Äther (HOB.). Bestimmungen der Gefrierpunkterniedrigung in verd. wäBr. Lösungen ergeben für das Glycin die einfache Molekularformel (vgl. CURTIUS, SCHULZ, *B.* 23, 3041; GMELIN, *H.* 18, 41; ROTH, *Ph. Ch.* 43, 558). — Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkal. Lösung: BYK, *Ph. Ch.* 61, 60. — Glycin ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 51). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 234,9 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 226), 234,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380); bei konstantem Vol.: 235 Cal. (B., A.), 234,7 Cal. (ST., L.), 234,1 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* 1904 I, 1548). — Elektrocipillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 332.

Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 369; KÜHLING, *B.* 38, 1641. Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes und des Hydrochlorids: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 560. Ermittlung der Dissoziationskonstanten  $k_a$  und  $k_b$  durch Bestimmung des Grades der Hydrolyse von Glycinsalzen: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 560, 579, 585, 587. Zur Hydrolyse des Hydrochlorids vgl. auch: WALKER, ASTON, *Soc.* 67, 581; VELEY, *Soc.* 91, 157. Eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Glycin vermag  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* 189, 36). Bildung von komplexen Metallsalzen des Glycins durch Umsetzung von Glycin mit Metallacetaten: LEY, *B.* 42, 371. Zur amphoteren Natur des Glycins vgl. ferner: BREDIG, *Z. El. Ch.* 6, 33; WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 590; WALKER, *Ph. Ch.* 49, 83; *C.* 1906 II, 1009; LUNDÉN, *Ph. Ch.* 54, 561; SÖRENSEN, *Bio. Z.* 21, 183; LUNDÉN in ÅHRENS, HERZ, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. XIV [Stuttgart 1909], S. 49. Zur Auffassung des Glycins als inneres Ammoniumsalz  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO$  vgl.: ERLÉNMEYER, SIGEL,



*A.* 176, 350; OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 369; MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3279; SAKURAI, *Chem. N.* 69, 237; 73, 106; WALKER, *Chem. N.* 69, 238; *C.* 1906 II, 1009; TILDEN, FORSTER, *Soc.* 67, 492; CARRARA, ROSSI, *C.* 1897 II, 937; WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 590; WILLSTÄTTER, *B.* 35, 590; LEY, *B.* 42, 359. — Glycin reagiert gegen Phenolphthalein schwach sauer (s. auch H. MEYER, *M.* 21, 918; BERTHELOT, *C. r.* 132, 1379); nach Zusatz von Formaldehyd erfordert es 1 Äquivalent KOH zur Neutralisation (H. SCHIFF, *A.* 319, 60). Reagiert sauer gegen Poirrier-Blau (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* 130, 37), neutral gegen Helianthin (I., A.; VELEY, *Soc.* 91, 155), sehr schwach sauer gegen Lackmus (BERTH.).

### Chemisches Verhalten.

Durch Erhitzen von Glycin mit Glycerin in geschlossenem Rohr auf 160–170° entsteht  $H_2C \cdot NH \cdot CO$  (Syst. No. 3587) und ein polymeres Anhydrid  $(C_2H_3ON)_x$  (S. 340) (BALBIANO, TRASCIATTI, *B.* 33, 2324; BALBIANO, *B.* 34, 1502). Bei längerem Kochen in Glycerin wird  $NH_3$  und dann  $CO$  entwickelt (OCHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* 1905 II, 117). — Bei der Elektrolyse des Glycins in wäBr. Lösung entstehen Äthylen-diamin, Glyoxylsäure, Ameisensäure, Formaldehyd,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  und  $O_2$  (KÜHLING, *B.* 38, 1638; NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 276). Technische Darst. von Äthylen-diamin durch Elektrolyse von Glycinkupfer: LILIENFELD, D. R. P. 147943; *C.* 1904 I, 133. — Glycin liefert bei Einw. von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Formaldehyd (BREINL, BAUDISCH, *H.* 52, 168). Bei der Oxydation mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von  $FeSO_4$  entstehen

$\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , Ameisensäure, Glyoxylsäure und geringe Mengen Formaldehyd (DAKIN, *C.* 1906 I, 322). Glycin wird von Ozon kaum angegriffen (HARRIES, LANGHELD, *H.* 51, 374). Zerfällt beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Cyanwasserstoff, der größtenteils weiter zerlegt wird (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 101). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht Cyanwasserstoff (PLIMMER, *C.* 1905 I, 357; vgl. OCHSNER DE CONINCK, *C. r.* 128, 504). Bei der Oxydation mit wäbr. Kaliumpermanganat werden Oxamidsäure, Oxalsäure und  $\text{CO}_2$  gebildet (ENGEL, *C. r.* 79, 808; *J.* 1874, 847). Glycin liefert bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat Harnstoff (HOFMEISTER, *A. Pth.* 37, 426; *C.* 1896 II, 389); wird bei dieser Reaktion auf 1 Mol.-Gew. Glycin nur die einem Mol.-Gew. Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat verwendet, so erhält man Oxamidsäure und Formamid (HALSEY, *H.* 25, 327). Glycin wird (im Gegensatz zu seinen Estern) durch saure Permanganatlösung nur sehr langsam oxydiert (JOLLES, *H.* 31, 389). Geschwindigkeit der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* 345, 275; vgl. VORLÄNDER, *A.* 345, 260. Gibt in wäbr.-alkal. Lösung mit Sauerstoff bei Gegenwart von Kupferpulver Glyoxylsäure und salpetrige Säure (W. TRAUBE, SCHÖNEWALD, *B.* 39, 184). Bei der Einw. einer äquimolekularen Menge von Natriumhypochlorit auf Glycin in Wasser unter Kühlung entsteht eine Lösung des Natriumsalzes von N-Chlor-glycin, welche sich beim Erwärmen unter Bildung von Formaldehyd,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NaCl}$  zersetzt (LANGHELD, *B.* 42, 2367). Einw. von alkal. Bromlösung: JOLLES, *H.* 31, 391. — Durch Einw. von salpetriger Säure auf die wäbr. Lösung von Glycin entsteht Glykolsäure (SOKOLOV, STRECKER, *A.* 60, 41); behandelt man Glycin in konz. Salzsäure mit Natriumnitrit, so entsteht Chloressigsäure (JOCHER, *H.* 31, 123). Trägt man Glycin in flüssiges Nitrotylchlorid ein und läßt mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temp. stehen, so bildet sich Chloressigsäure (TILDEN, FORSTER, *Soc.* 67, 491). — Beim Erhitzen von Glycin im Chlorwasserstoffstrom entsteht etwas Glycinanhydrid (Dioxopiperazin) (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 176). Glycin wird von konz. Jodwasserstoffsäure bei 220° in  $\text{NH}_3$  und Essigsäure zerlegt (KWISDA, *M.* 12, 420; vgl. KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 101). — Gibt beim Erhitzen mit absol.-alkoh. Ammoniak auf 155–165° geringe Mengen Glycinamid (HEINTZ, *A.* 150, 67). Liefert bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd Ammoniak (CAHOUBS, *A.* 109, 29); bei längerem Kochen von Glycin mit konz. Kalilauge wird nur wenig  $\text{NH}_3$  abgespalten (JOLLES, *H.* 31, 389; vgl. HORSFORD, *A.* 60, 13). Bei der Destillation mit wasserfreiem Baryt entsteht Methylamin neben  $\text{NH}_3$  (CAHOUBS, *A.* 109, 29); beim Erhitzen mit Barytwasser auf 250° entsteht nur  $\text{NH}_3$  (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 100).

Bei der Reaktion zwischen Glycin und Methyljodid in methylalkoholischem Alkali entsteht Betain (*S.* 346) (GRIESS, *B.* 8, 1406). Aus Glycinsilber und Methyljodid werden neben anderen Produkten Betain und der Methyl ester  $(\text{CH}_3)_2\text{NI} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  erhalten (KRAUT, *A.* 182, 180). Beim Erhitzen von Glycin mit Äthyljodid und absol. Alkohol in geschlossenem Rohr auf 115–120° entsteht Glycin-äthylester (SCHILLING, *A.* 127, 98; KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 103; KRAUT, *A.* 177, 269; 182, 179). Aus Glycinsilber und nicht überschüssigem Äthyljodid wird Diäthylaminoessigsäure-äthylester  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  gebildet; mit überschüssigem Äthyljodid entsteht  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NI} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (KRAUT, *A.* 182, 173, 177). — Herstellung eines peptonähnlichen Prod. aus Glycin und Phenol durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid oder ähnlichen Kondensationsmitteln: LILJENFELD, *D. R. P.* 112975; *C.* 1900 II, 511. — Glycin kondensiert sich mit Benzaldehyd in verd. alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkali unter Bildung der Natriumsalze zweier diastereoisomerer  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -benzalamino- $\beta$ -phenyl-propionsäuren  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 1911) und zweier diastereoisomerer  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -benzalamino-dibenzyle  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 1859); analog verläuft die Reaktion mit o-Methoxy-benzaldehyd (ERLENMEYER jun., *A.* 284, 36; 307, 79; 337, 212, 222). Beim Erhitzen von Glycin mit Benzaldehyd auf 130° entsteht Benzylamin (CURTIUS, LEDERER, *B.* 19, 2462; *E. jun.*, *A.* 307, 94). — Aus Glycin und wasserfreier Ameisensäure bei 100° entsteht Formylglycin  $\text{OHC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (E. FISCHER, WARBURG, *B.* 38, 3999). Beim Schütteln von fein vertheiltem Glycin mit Acetylchlorid und  $\text{PCl}_5$  entsteht salzsaures Glycylchlorid (E. FISCHER, *B.* 38, 2916). Glycinsilber liefert beim Kochen mit Acetylchlorid in Äther oder Benzol Acetylglycin (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 105; CURTIUS, *B.* 17, 1665). Beim Kochen von Glycin mit Essigsäureanhydrid in Benzol (CURTIUS, *B.* 17, 1664) oder ohne Lösungsmittel (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 53, 438) entsteht Acetylglycin. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Glycinsilber entstehen Hippursäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 920), Hippurylglycin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 920) und Benzoylpentaglycylglycin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot [\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 920) (CURTIUS, *J. pr.* [2] 24, 239; *Cu.*, BENRATH, *B.* 37, 1279). Glycin gibt, mit Oxalester und wässrigem Alkali geschüttelt, Oxamid-N,N'-diessigsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (*S.* 358) (KEPP, UNGER, *B.* 30, 579). Aus Glycinkalium und Oxamäthan  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  in wäbr. Lösung bildet sich das Kaliumsalz der Oxamid-N-essigsäure  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (K., *U.*, *B.* 30, 581). Beim Schmelzen von 1 Tl. Glycin mit 2 Tln. Phthalsäureanhydrid erhält man

Phthalylglycin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 3214) (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 27, 418; REESE, *A.* 242, 1). Beim Schütteln einer mit  $\text{CO}_2$  gesättigten wäbr. GlycineLösung mit Kalkmilch (SIEGFRIED, *H.* 44, 90) oder beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Lösung von Glycin in Barytwasser (S., *B.* 39, 398) entsteht das Calcium- bzw. Bariumsals der Glycin-N-carbonsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S., NEUMANN, *H.* 54, 431). Aus Glycin und Chlorameisensäure-äthylester in alkal. Lösung entsteht N-Carbäthoxy-glycin  $C_6H_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (E. FISCHER, OTTO, *B.* 36, 2108). Beim Erwärmen von schwefelsaurem Glycin mit etwas überschüssigem Kaliumcyanat in wäbr. Lösung entsteht Hydantoinensäure  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (WISLICENUS, *A.* 165, 103). Erwärmt man Glycin mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung und säuert mit Salzsäure an, so resultiert Hydantoinensäure; dampft man das Einwirkungsprodukt von Kaliumcyanat auf Glycin mit 25%iger Salzsäure zur Trockne, so erhält man Hydantoin  $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst. No. 3587) (ANDREASCH, *M.* 23, 810). Beim Erhitzen von Glycin mit Harnstoff (in trockenem Zustande) auf 120–125° (HEINTZ, *A.* 133, 70; GRESS, *B.* 2, 106), beim Kochen mit einer wäbr. Harnstofflösung (LIPPICH, *B.* 41, 2980) oder mit Harnstoff und Barytwasser (BAUMANN, HOPPE-SEYLER, *B.* 7, 37; LIPPICH, *B.* 41, 2958) entsteht Hydantoinensäure. Beim Stehenlassen einer wäbr. mit etwas  $\text{NH}_3$  versetzten Lösung von Glycin und Cyanamid (STRECKER, *J.* 1861, 530) oder beim Erhitzen von Glycin mit kohlensaurem Guanidin in wäbr. Lösung (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 17, 477) entsteht Guanidinoessigsäure  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Durch Erhitzen von Glycin in alkal. Lösung mit Methylsenföl in Alkohol und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure erhält man Methylthiohydantoin  $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CS}$  (Syst. No. 3587) (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3235).

#### Physiologisches Verhalten.

Über das Schicksal des Glycins im Tierkörper vgl.: SCHULTZEN, NENCKI, *B.* 2, 569; SALKOWSKI, *H.* 4, 57, 100; SALASKIN, *H.* 25, 136; ABDERHALDEN, BERGELL, *H.* 39, 10; SALASKIN, KOWALEWSKI, *H.* 42, 410; STOLTE, *B. Ph. P.* 5, 19; LANG, *B. Ph. P.* 5, 341; EMBDEN, SALOMON, *B. Ph. P.* 6, 67; ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* 47, 165; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 154; JASTROWITZ, *A. Ph.* 59, 471; vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. IV, S. 400 ff. Glycin ist ein guter Nährstoff für Schimmelpilze (CZAPPEK, *B. Ph. P.* 1, 548; 3, 58; EMMERLING, *B.* 35, 2289). — Bei der ammoniakalischen Gärung von Glycin in Gegenwart von Bierhefe entstehen  $\text{NH}_3$ , Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure (EFFRONT, *C.* 1909 I, 1663). Glycin wird durch Blumenerde oder das in ihr enthaltene Buttersäurebacterium in  $\text{NH}_3$  und flüchtige Fettsäuren, vor allem in Essigsäure, zerlegt (EFFRONT, *C. r.* 148, 238). Bei der Zers. durch *Bacillus putrificus* entsteht Essigsäure (BRASCH, *Bio. Z.* 22, 408). Vergärung durch *Bac. proteus vulgaris*: NAWIASKY, *C.* 1908 II, 340.

#### Analytisches.

**Reaktionen:** Glycin färbt sich in wäbr. Lösung mit wenig  $\text{FeCl}_3$ -Lösung blutrot, mit wenigen Tropfen Kupfersulfat oder Kupferchlorid intensiv blau. Löst Kupferoxyd in alkal. Flüssigkeit. Reduziert Mercuronitrat-Lösung langsam in der Kälte, rascher in der Wärme (HOFMEISTER, *A.* 189, 12; vgl. ENGEL, *Fr.* 15, 344).

Für **Nachweis, Trennung von anderen Aminosäuren und Bestimmung** des Glycins sind empfohlen worden:

- Überführung in das Silbersalz: KUTSCHER, *C.* 1902 II, 190;
- Überführung in das Nickelsalz: OBLow, *C.* 1897 II, 193;
- Fällung durch Phosphorwolframsäure: SÖRENSEN, *C.* 1905 II, 399; LEVENE, BEATTY, *H.* 47, 149; BARBER, *M.* 27, 389;
- Überführung in das Pikrat: LEVENE, *C.* 1906 I, 1779;
- Überführung in salzsauren Glycinäthylester: E. FISCHER, *H.* 35, 229; *B.* 39, 589;
- Überführung in Hippursäure durch Behandlung mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung: CH. S. FISCHER, *H.* 19, 164; SPIRO, *H.* 28, 174;
- Überführung in glycin-N-carbonsaures Barium durch Einleiten von Kohlendioxyd in die barytalkalische Lösung: SIEGFRIED, *B.* 39, 397;
- Überführung in  $\alpha$ -Naphthyl-hydantoinensäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  durch Einw. von  $\alpha$ -Naphthyl-isocyanat auf die alkalische Lösung: NEUBERG, MANASSE, *B.* 38, 2362;
- Überführung in Nitrotoluolsulfonyl-glycin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  durch Einw. von Nitrotoluolsulfonsäurechlorid  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_4(\text{SO}_2\text{Cl})^3$  (Syst. No. 1521) auf die alkal. Lösung: SIEGFRIED, *H.* 43, 68;

Überführung in  $\beta$ -Naphthalin-sulfonyl-glycin  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  durch Einw. von  $\beta$ -Naphthalin-sulfonsäurechlorid in alkal. Lösung: E. FISCHER, BERGELL, *B.* 36, 3779; ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *H.* 59, 29. Anwendung dieses Verfahrens auf Harn: IGNATOWSKI, *H.* 42, 383; FORSSNER, *H.* 47, 15; ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* 47, 342.

Bestimmung des Glycins durch Titration mit Alkali nach Bindung seiner Aminogruppe an Formaldehyd: H. SCHIFF, *A.* 319, 60; SÖRENSEN, *Bio. Z.* 7, 49, 69; MALFATTI, *H.* 61, 499; HENRIQUES, SÖRENSEN, *H.* 63, 30; FREY, GIGON, *Bio. Z.* 22, 309; YOSHIDA, *Bio. Z.* 23, 239.

Nachweis von Glycin durch Umwandlung in Glykolsäure (mittels Silbernitrite) und Erzeugung von Formaldehyd durch Behandlung des glykolsauren Silbers mit Jod: HERZOG *A.* 351, 264; *C.* 1907 I, 762.

Näheres über die Isolierung von Glycin aus den Eiweißspaltungsprodukten s. bei ABDERHALDEN in OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie, I. Bd. [Jena 1909], S. 357 ff. und ABDERHALDEN, Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden, II. Bd. [Berlin, Wien 1910], S. 472 ff.

### Verbindungen des Glycins mit Basen.

$Cu(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$ . Zur Konstitution vgl.: BRUNI, FORNARA, *R. A. L.* [5] 13 II, 27; *G.* 34 II, 519; *Z. El. Ch.* 11, 93; LEY, *Z. El. Ch.* 10, 954; *B.* 42, 365; LEY, KRAFFT, *B.* 40, 699; TSCHUGAJEW, *J. pr.* [2] 75, 162. *B.* Durch Kochen von Glycin in wäßr. Lösung mit Kupferhydroxyd (BOUSSINGAULT, *A. ch.* [3] 1, 261; *A.* 39, 307; HORSFORD, *A.* 60, 33). Durch Versetzen einer wäßr. Glycinslösung mit der berechneten Menge Natronlauge und dann mit Kupfersulfatlösung (COHN, *B.* 27, 2729). Blaue Nadeln (aus heißem Wasser); beim Kochen derselben mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser erhält man das Salz in blauvioletten Blättchen (MAUTNER, SUIDA, *M.* 11, 375; vgl. LEY, WIEGNER, *Z. El. Ch.* 11, 586 Anm.). Verliert das Krystallwasser bei  $130^\circ$  (SKRAUP, HECKEL, *M.* 26, 1355). 1 Tl. Salz löst sich bei  $15^\circ$  in 173,8 Tln. Wasser (LJUBAWIN, *Zh.* 14, 285). Ist in wäßr. Lösung elektrolytisch sehr wenig dissoziiert (LEY, *Z. El. Ch.* 10, 954). Wird aus konz. wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (HORSFORD, *A.* 60, 33). Löst sich in Alkalien (vgl. dazu HOFMEISTER, *A.* 189, 34). Umwandlung in das Komplexsalz  $Cu(C_2H_4O_2N)_2 + 2NH_3$ : LEY, WIEGNER, *Z. El. Ch.* 11, 585. —  $AgC_2H_4O_2N$ . *B.* Man übergießt 38 g frisch gefälltes  $Ag_2O$  mit einer konz. wäßr. Lösung von 100 g Glycin, erhitzt die Lösung einige Zeit nahe zum Sieden, filtriert siedend heiß, läßt das Filtrat eine Stunde lang unter Kühlung im Dunkeln stehen und gießt dann die Lösung von den Krystallen des abgeschiedenen Glycinsilbers ab; man wäscht das Salz mit kaltem Wasser und trocknet es bei  $70^\circ$  (CURTIUS, *J. pr.* [2] 26, 165; vgl. BOUSSINGAULT, *A.* 39, 305; HORSFORD, *A.* 60, 36; KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 101; HEINTZ, *A.* 145, 217; KRAUT, *A.* 182, 173; SCHOLL, SCHÖFER, *B.* 34, 877). Man gibt zu einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Glycin etwas mehr als 1 Mol.-Gew. konz.  $AgNO_3$ -Lösung und dann klares kalt-gesättigtes Barytwasser, wobei Silberoxyd vorübergehend niedergeschlagen und wieder gelöst wird, während Glycinsilber krystallinisch ausfällt (KUTSCHER, *C.* 1902 II, 190). Weiße Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (geeignet zur Identifizierung des Glycins (Kv.). —  $Mg(C_2H_4O_2N)_2 + 2H_2O$ . Krystalle. Verliert das Wasser bei  $110^\circ$  oder über Schwefelsäure (KRAUT, *A.* 266, 303). —  $Ca(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$ . Krystalle. Verliert bei  $110^\circ$  alles Wasser. Löst sich klar in Wasser zu einer alkal. Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen trübt (KRAUT, *A.* 266, 302). —  $Sr(C_2H_4O_2N)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle (Kr., *A.* 266, 302). —  $Ba(C_2H_4O_2N)_2 + 4H_2O$ . Seideglänzende Schuppen (Kr., *A.* 266, 299). —  $Zn(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$ . Blätter (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] 34, 148; *A.* 82, 236). Die Lösung des Salzes in kaltem Wasser scheidet bei  $65-70^\circ$   $ZnO$  ab (CURTIUS, *J. pr.* [2] 26, 162). —  $Cd(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$  (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] 34, 148; *A.* 82, 236). —  $Hg(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$ . Kleine Krystalle (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] 34, 147; *A.* 82, 235). Reagiert in wäßr. Lösung deutlich alkalisch (LEY, KISSEL, *B.* 32, 1360). Elektrische Leitfähigkeit: L., K. —  $Pb(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$ . Prismen (BOUSSINGAULT, *A.* 39, 308; HORSFORD, *A.* 60, 2, 35). —  $Co(C_2H_4O_2N)_2$ . Tritt in 2 stereoisomeren Formen auf (LEY, WINKLER, *B.* 42, 3895). a) Violette Form,  $\alpha$ -Form  $Co(C_2H_4O_2N)_2 + 2H_2O$ . *B.* Entsteht neben der  $\beta$ -Form beim Kochen von Glycin in Wasser mit überschüssigem Kobaltihydroxyd. Pleochroitische (blauviolett und rotviolett) Krystalle (aus warmem Wasser); größere Krystalle erscheinen fast schwarz. Verliert das Wasser im Vakuum über  $P_2O_5$  nach mehreren Stunden. 1 l der bei  $25^\circ$  gesättigten Lösung enthält 9,33 g des wasserhaltigen Salzes. Lichtabsorption: L., W., *B.* 42, 3897. b) Rote Form,  $\beta$ -Form  $Co(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$ . *B.* a. bei der  $\alpha$ -Form. Blaßrote, nadelförmige, sehr kleine Krystalle. Verliert das Wasser im Vakuum über  $P_2O_5$  erst im Verlauf mehrerer Tage. Unterscheidet sich in der Dichte von der  $\alpha$ -Form. Schwer löslich in heißem und kaltem Wasser. 1 l der bei  $25^\circ$  gesättigten Lösung enthält 0,199 g des wasserhaltigen Salzes. Lichtabsorption: L., W., *B.* 42, 3897. —  $Ni(C_2H_4O_2N)_2 + 2H_2O$ . Blaue Krystalle. Verliert bei  $150^\circ$  das Krystallwasser unter Grünfärbung (BRUNI, FORNARA, *R. A. L.* [5] 13 II, 27; *G.* 34 II, 521). 100 Tle wäßr. Lösung von gewöhnlicher

Temp. enthalten 3,35 g wasserfreies Salz (ORLOW, *C.* 1897 II, 193). Leicht löslich in heißem Wasser (O.). —  $Pd(C_2H_5O_2N)_2$ . Hellgelbliche lange Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 30, 475).

Glycin-harnstoff  $C_2H_5O_2N + CH_4ON_2$ . Große Krystalle (MATIGNON, *Bl.* [3] 11, 575).

#### Verbindungen des Glycins mit Säuren.

$2C_2H_5O_2N + HCl$ . B. Wird aus der alkoh. Lösung von  $C_2H_5O_2N + HCl$  beim Einleiten von  $NH_3$  ausgefällt (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 101). Säulen (HORSFORD, *A.* 60, 16). —  $C_2H_5O_2N + HCl$ . Darst. aus Hippursäure s. S. 335–336. Zerfließliche Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch (SCHABUS, *J.* 1854, 676; BARKER, *Soc.* 91, 157; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 99). Wenig löslich in absol. Alkohol (HO., *A.* 60, 15). —  $2C_2H_5O_2N + H_2SO_4$ . Prismen (HO., *A.* 60, 23). Rhombisch (NICKLÈS; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 99). —  $2C_2H_5O_2N + HNO_3$ . Krystalle (DESSAIGNES, *A.* 82, 236). —  $C_2H_5O_2N + HNO_3$ . Tafeln oder Nadeln (HO., *A.* 60, 26). Rhombisch bipyramidal (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 349; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 99). Schmilzt unter Gasentwicklung gegen  $145^\circ$  (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). —  $3C_2H_5O_2N + H_3PO_4 + 12WO_3 + 5$  bis  $6H_2O$ . Wetzsteinförmige Krystalle oder derbe Prismen (BARBER, *M.* 27, 389). Onantholschwefligsaures Salz  $C_2H_5O_2N + CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$ . B. Durch Eintragen von Onanthol in eine mit  $SO_2$  gesättigte, wäbr. Glycinlösung (SCHIFF, *A.* 210, 125). Sirup, der langsam im Exsiccator erstarrt. Äußerst löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandteile zerlegt. — Acetat  $C_2H_5O_2N + C_2H_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle (HORSFORD, *A.* 60, 28). — Oxalat  $2C_2H_5O_2N + C_2H_2O_4$ . Krystalle (HO., *A.* 60, 28). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

#### Verbindungen des Glycins mit Salzen.

$C_2H_5O_2N + KCl$ . Hygroskopische Nadeln (HORSFORD, *A.* 60, 31). —  $2C_2H_5O_2N + KHSO_4$ . Prismen (H., *A.* 60, 38). —  $C_2H_5O_2N + KNO_3$ . Krystalle (BOUSSINGAULT, *A.* 39, 310; H., *A.* 60, 37). —  $Cu(C_2H_5O_2N)_2 + CuCl_2 + 2H_2O$  (KRAUT, *A.* 266, 308; BALBIANO, TRACIATTI, *B.* 33, 2325). —  $Cu(C_2H_5O_2N)_2 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$ . Blaue Nadeln. Verpufft über  $160^\circ$  (BOUSS.). — Über komplexes Kupferglycinsulfat vgl. BARKER, *Chem. N.* 97, 37, 51; *El. Ch. Z.* 15, 81, 103, 125, 144. —  $C_2H_5O_2N + AgNO_3$ . Nadeln (BOUSS., *A.* 39, 309; H., *A.* 60, 36). —  $2C_2H_5O_2N + BaCl_2$ . Prismen. Löslich in Wasser (H., *A.* 60, 31). — Verbindung von Glycinzink mit glykolsaurem Zink  $Zn(C_2H_5O_2N)_2 + Zn(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$ . Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen der wäbr. Lösung wird  $ZnO$  ausgeschieden (KRAUT, *A.* 266, 304). —  $2C_2H_5O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Prismen (CAHOUS, *A.* 103, 89).

Verbindung des Glycins mit kohlen-saurem Guanidin  $C_2H_5O_2N + (CH_5N_3)_2CO_3 + H_2O$ . Tafeln (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 17, 480).

#### Umwandlungsprodukt des Glycins von unbekannter Konstitution.

Polymeres Glycinanhydrid  $(C_2H_5ON)_x$ . B. Neben Dioxipiperazin (Syst. No. 3587) durch Erhitzen von Glycin in Glycerin auf  $160$ – $170^\circ$  (BALBIANO, TRACIATTI, *B.* 33, 2323; B., *B.* 34, 1502; *G.* 32 I, 410). — Gelbliches Pulver. Unlöslich in Alkohol und Wasser. Verkohlt über  $250^\circ$ , ohne zu schmelzen. Wird von Wasser bei  $160$ – $170^\circ$ , von Säuren bei  $100$ – $110^\circ$  in Glycin übergeführt.

#### Derivate des Glycins, welche lediglich durch Veränderung der Carboxylfunktion entstanden sind.

Aminoessigsäure-methylester, Glycinmethylester  $C_2H_5O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das salzsaure Salz entsteht, wenn man trocknen Chlorwasserstoff in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von 100 g salzsaurem Glycin und  $\frac{1}{2}$  l absol. Methylalkohol leitet, bis Lösung erfolgt (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 159). Zur Gewinnung des freien Methyl-esters schüttelt man 50 g des reinen salzsauren Salzes mit 45,5 g  $Ag_2O$  und 300 g absol. Äther, trocknet die filtrierte Lösung über  $BaO$  und destilliert im Vakuum (C., G., *J. pr.* [2] 37, 165). — Flüssig.  $Kp_{760}$ :  $54^\circ$ ;  $Kp_{760}$ : ca.  $130^\circ$  (Zers.) (C., G.). Affinitätsmessungen: JOHNSTON, *C.* 1906 II, 1006; *Ph. Ch.* 57, 568. Zieht aus der Luft  $CO_2$  an (C., G.). — Polymerisiert sich im zugeschmolzenen Rohr nach einigen Tagen zu einer festen weißen Masse (C., G.). Liefert bei der Destillation mit wasserfreier Soda Äthylamin neben viel  $NH_3$  (C., G.). —  $C_2H_5O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Methylalkohol). F:  $175^\circ$  (C., G.),  $175$ – $176^\circ$  (J.). Leicht löslich in Alkohol (C., G.).

Aminoessigsäure-äthylester, Glycinäthylester  $C_2H_5O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von  $HCl$  in eine Suspension von salzsaurem Glycin in absol. Alkohol (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 159). Aus Glycin, Äthyljodid und absol. Alkohol in geschlossenem Rohr bei  $115$ – $120^\circ$  (SCHILLING, *A.* 127, 98; KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 103;

KRAUT, A. 177, 269; 182, 179). Entsteht auch bei der Reaktion zwischen Glycin, Methyljodid und Äthylalkohol (infolge einer Umsetzung des Methyljodids mit Äthylalkohol zu Äthyljodid und Methyläthyläther) (KRAUT, A. 177, 267; BUSSE, KRAUT, A. 177, 272). Aus salzsauerm Glycylchlorid (S. 343) und absol. Alkohol (E. FISCHER, B. 38, 2916). Beim Kochen von 2 g Methylenamino-acetonitril  $\text{CH}_2\text{:N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$  mit 50 ccm alkoh. Salzsäure (JAY, CURTIUS, B. 27, 60). Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung eines Additionsproduktes aus chloressigsaurem Kalium und Hexamethylentetramin (AUGER, Bl. [3] 21, 6). Beim vorsichtigen Eintragen des aus Bromessigsäureäthylester und Hexamethylentetramin entstehenden Additionsproduktes (Bd. I, S. 589) in mit HBr gesättigten Alkohol (LOCQUIN, Bl. [3] 23, 662).

**Darst.** Man läßt eine Lösung von 10 kg Chloressigsäure in 5 l Wasser unter starkem Schütteln in 120 l 24%iges Ammoniak ( $D_{40}^{20}$ : 0,913) einfließen, verdampft die Lösung nach 24-stdg. Stehen, gibt 20 l konz. Salzsäure ( $D$ : 1,19) hinzu, dampft ein bis zur eintretenden Gelbfärbung und rührt während des Abkühlens fortwährend; man trocknet die abgeschiedenen weißen Körnchen 12 Stdn. lang bei 115°, pulvert heiß, trocknet nochmals bei 115°, bringt das so erhaltene Gemisch von salzsauerm Glycin und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 40 l absol. Alkohol und leitet einen starken Strom trocknen Chlorwasserstoffs ein, filtriert noch heiß und läßt den salzsauren Glycinester (Ausbeute: 11 kg) krystallisieren (HANTZSCH, SILBERRAD, B. 33, 70; vgl. auch HANTZSCH, METCALF, B. 29, 1681). — Zur Darst. aus Chloressigsäure und Hexamethylentetramin verfährt man zunächst, wie auf S. 335, Zeile 22–15 v. u., beschrieben; den rohen salzsauren Glycinester saugt man von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ab, überläßt im Vakuum über Schwefelsäure der Krystallisation und wäscht mit etwas absol. Alkohol (AUGER, Bl. [3] 21, 5; vgl. auch LOCQUIN, Bl. [3] 23, 662). — Man leitet in die siedende Suspension von 25 g Glycin in 80 ccm absol. Alkohol HCl, bis Auflösung erfolgt ist und bringt das sirupöse Reaktionsgemisch in eine Kältemischung (HARRIES, WEISS, A. 327, 365). — Man kocht 68 g Methylenaminoacetonitril mit 500 ccm kaltgesättigter alkoh. Salzsäure und 870 ccm Alkohol 1 Stde. lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß, filtriert die Lösung von ausgeschiedenem Ammoniumchlorid ab und läßt krystallisieren (KLAGES, B. 36, 1508). — Man übergießt 500 g Abfälle der Mailänder grège (Rohseide) mit 2 l rauchender Salzsäure ( $D$ : 1,19), schüttelt öfters um, bis nach etwa einer Stunde die Fäden zerfallen sind, erwärmt unter Umschütteln auf dem Dampfbade, wobei unter Schäumen eine dunkelviolette Lösung entsteht, kocht diese 6 Stdn. lang am Rückflußkühler unter Zusatz von 1–2 Löffeln Tierkohle, filtriert die Flüssigkeit durch ein Koliertuch und verdampft unter 10–15 mm Druck bei 40–45° zu einem dicken Sirup, welchen man noch warm mit 3 l absol. Alkohol übergießt und mit einem kräftigen Strom trocknen Chlorwasserstoffs unter Schütteln sättigt, wobei vollständige Lösung erfolgen und der Alkohol ins Sieden geraten muß; man kühlt die dunkelbraune Flüssigkeit bei 0° ab und impft mit einem Kryställchen von salzsauerm Glycinester, wonach sich im Laufe von 12 Stdn. der größte Teil des salzsauren Glycinesters abscheidet, filtriert durch ein Koliertuch und wäscht die Krystallmasse mit wenig eiskaltem Alkohol. Die salzsaure alkoh. Lösung dampft man wieder unter geringem Druck bei 40–45° stark ein; verestert man dann mit  $1\frac{1}{2}$  l Alkohol und HCl und läßt die erkaltete Flüssigkeit nach dem Impfen bei 0° stehen, so scheidet sich nach 2 Tagen auch der Rest des salzsauren Esters ab (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 97). — Darstellung des freien Glycinäthylesters aus seinem Hydrochlorid. Man übergießt 50 g salzsauren Glycinäthylester mit 25 ccm Wasser und überschichtet mit 100 ccm Äther, fügt unter starker äußerer Kühlung 40 ccm 33%iger Natronlauge hinzu, trägt trocknes gekörntes Kaliumcarbonat ein, bis ein dicker Brei entstanden ist, schüttelt um, gießt den Äther ab und äthert noch zweimal aus; die äther. Lösungen schüttelt man mehrere Stunden mit Kaliumcarbonat, dann mit  $\text{BaO}$  oder  $\text{CaO}$ , oder man läßt sie unter öfterem Schütteln etwa 10 Minuten mit Kaliumcarbonat und dann mehrere Stunden mit Natriumsulfat stehen; darauf verdampft man den Äther und fraktioniert den Rückstand (E. FISCHER, B. 34, 436; vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1900, 1062; C. 1901 I, 169; B. 39, 541; Anleitung zur Darst. organ. Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 95).

**Eigenschaften.** Öl von aminartigem, an frischen Cacao erinnerndem Geruch (CURTIUS, GÖBEL, J. pr. [2] 37, 167). Wird bei –20° nicht fest (C., G.).  $K_{p_{44}}$ : 148–149° (geringe Zers.);  $K_{p_{60}}$ : 65° (unzersetzt) (C., G.);  $K_{p_{18}}$ : 56–58° (O. SCHMIDT, B. 38, 203);  $K_{p_{11}}$ : 43–44° (E. FISCHER, B. 34, 437).  $D_4^{20}$ : 1,0275 (O. SCHM.). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin (C., G.).  $n_D^{20}$ : 1,42183;  $n_D^{25}$ : 1,42417;  $n_D^{30}$ : 1,43182 (O. SCHM.). — Bildet mit HCl weiße Nebel und zieht an der Luft  $\text{CO}_2$  an (C., G.). Bestimmung der Hydrolyse des Hydrochlorids: VILEY, Soc. 93, 662.

**Chemisches Verhalten.** Bei der freiwilligen Zersetzung entsteht Triglycylglycinäthylester („Biuretbase“)  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 377), in Gegenwart von Feuchtigkeit daneben Glycinanhydrid  $\text{H}_2\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2$  (Syst. No. 3587) (CURTIUS, B. 37,

1285; vgl. C., B. 16, 755; C., GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 170). Bei der Destillation von Glycinäthylester hinterbleibt etwas Glycinanhydrid (C., B. 37, 1289). Einw. von Quecksilberoxyd auf salzsauren Glycinäthylester: FINGER, *J. pr.* [2] 79, 368. Bei der Reduktion von Glycinäthylester mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung entsteht Aminoacetaldehyd (bzw. dessen Halbacetal  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ ) (NEUBERG, KANSKY, B. 41, 959; *Bio. Z.* 20, 451; E. FISCHER, B. 41, 1021). Glycinäthylester gibt mit flüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur Glycinamid neben Glycinanhydrid, Glycylglycinamid und anderen Produkten (KÖNIGS, MYLO, B. 41, 4429). Auch bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Glycinäthylester entsteht Glycinamid neben anderen Produkten (SCHENCK, *Ar.* 247, 510). Mit Hydrazinhydrat wird Glycinhydrazid gebildet (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] 70, 102). Die wäßr. Lösung des salzsauren Glycinäthylesters reagiert zunächst mit Natriumnitrit nicht, auf Zusatz von verd. Schwefelsäure aber sofort unter Ausscheidung von Diazoessigester (Syst. No. 3642) (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 401); als Nebenprodukt entsteht Azimethylendicarbonsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?) (Bd. III, S. 602) (C., LANG, *J. pr.* [2] 44, 564). Salzsaurer Glycinäthylester liefert bei der Destillation mit wasserfreier Soda Propylamin und  $CO_2$ ; bei der Destillation mit Natronkalk tritt dagegen der Stickstoff vollständig als Ammoniak aus (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 163). Glycinäthylester wird von konz. Mineralsäuren und von verd. wäßr. Alkalien schon in der Kälte verseift (C., G., *J. pr.* [2] 37, 169). Beim Stehen der wäßr. Lösung des Glycinäthylesters erfolgt Spaltung in Alkohol und Glycinanhydrid (C., G., *J. pr.* [2] 37, 171). — Beim Erhitzen mit Methylal  $CH_3(O \cdot CH_3)_2$  und alkoh. Salzsäure entsteht die Verbindung  $C_7H_{10}O_5N_4$  (S. 343) (KLAGE, B. 36, 1509). Glycinäthylester liefert mit Acetylaceton die Verbindung  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 353) (E. FISCHER, B. 34, 438). Salzsaurer Glycinäthylester gibt in wäßr. Lösung mit einer äther. Lösung von Acetaldehyd und einer wäßr. Cyankaliumlösung ein Reaktionsprodukt, das beim Verseifen mit Salzsäure die Säure  $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 398) liefert (STADNIKOW, B. 40, 4351; *JK.* 39, 1581; C. 1908 I, 1534); mit KCN und Benzaldehyd in Äther entsteht die Verbindung  $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + HCl$  (Syst. No. 1905) (STADNIKOW, B. 41, 4364; *JK.* 40, 1639; C. 1909 I, 370). Glycinäthylester vereinigt sich mit Chloressigester zu N-Chloracetyl-glycin-äthylester (DIELS, HEINTZEL, B. 38, 299); analog verläuft die Reaktion mit Cyanessigester (D., H.). Mit Fumarsäurechlorid in Äther entsteht Fumaryl-diglycin-diäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 358) (E. FISCHER, KÖNIGS, B. 37, 4594). Salzsaurer Glycinester gibt beim Kochen mit Oxalsäure-äthylester-chlorid  $ClOC \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  in Benzol den Diäthylester der Oxamidsäure-N-essigsäure  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 358) (KEPP, UNGER, B. 30, 583). Glycinäthylester liefert in Benzollösung mit  $COCl_2$  in Toluol bei gewöhnlicher Temp. die Verbindung  $CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (S. 362) (E. FISCHER, B. 34, 440); bei der Einw. eines großen Überschusses von Phosgen auf salzsauren Glycinester in siedendem Toluol entsteht die Verbindung  $OC : N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 365) (MOREL, C. r. 143, 119). Aus Glycinester und Thiophosgen in äther. Lösung wurde die Verbindung  $SC : N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  erhalten (KLASON, *Öh. Z.* 14 Rep., 200; C. 1890 II, 344). Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Glycinester in Äther bildet sich das Salz  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot H + H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (E. FISCHER, B. 34, 441). Aus salzsaurem Glycinester und Kaliumcyanat entsteht Hydantoin-säureäthylester (KLASON; HARRIES, WEISS, B. 33, 3418; A. 327, 366). Beim Erhitzen des salzsauren Glycinesters in konz. alkoh. Lösung mit Kaliumrhodanid entsteht Thiohydantoin-säureäthylester  $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (HARRIES, WEISS, A. 327, 356, 371); beim Erhitzen mit trockenem Kaliumrhodanid auf 140–150° entsteht Pseudothiohydantoin  $SC \begin{matrix} \nearrow NH \cdot CH_2 \\ \searrow NH \cdot CO \end{matrix}$  (Syst. No. 3587) (KLASON).

Die Reaktion zwischen Glycinester und Methylmagnesiumjodid führt zu Aminotrimethylcarbinol (S. 292) (KRASSUSKI, C. r. 146, 238; *JK.* 40, 170; C. 1908 II, 580). Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid führt zu [Aminomethyl]-diphenyl-carbinol (Syst. No. 1859) (PAAL, WEIDENKAFF, B. 38, 1686).

$C_4H_9O_2N + HCl$ . Nadeln. F: 144° (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 160). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (C., G.). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol (C., G.). Gibt beim Schütteln mit  $Ag_2O$  in Äther den freien Äthylester, während kalte wäßr. Kalilauge Zerlegung in HCl, Alkohol und Glycin bewirkt (C., B. 16, 754; 17, 957 Anm.; C., G., *J. pr.* [2] 37, 165). —  $C_4H_9O_2N + HI$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert sauer (SCHILLING, A. 127, 99). —  $C_4H_9O_2N + HNO_3$ . B. Man suspendiert fein pulverisierten, getrockneten, salzsauren Glycinäthylester in absol. Äther, schüttelt mit 1 Mol.-Gew.  $AgNO_3$ , gießt dann den Äther ab, wäscht den Rückstand mit Äther und behandelt ihn hierauf mit kaltem absol. Alkohol; die alkoh. Lösung wird im Vakuum über  $H_2SO_4$  verdunstet (C., *J. pr.* [2] 38, 399). Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 40°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Zerfällt äußerst leicht in Diazoessigester (Syst. No. 3642) und Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Säure  $C_9H_{16}O_8N_4$  (bezw.  $C_9H_{15}O_8N_4 + H_2O$ ). *B.* Durch Einw. von Wasser auf das Tetrakishydrochlorid des Esters  $C_{17}H_{40}O_{12}N_4$  (s. u.) (KLAGES, *B.* 36, 1509). — Krystalle. *F.*: 229° (Zers.). Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol, Äther. — Wird von salpetriger Säure in eine Säure  $C_9H_{14}O_{12}N_4$  (s. u.) umgewandelt. Liefert mit alkoh. Salzsäure das Tetra-kishydrochlorid des Esters  $C_{17}H_{40}O_{12}N_4$  zurück. —  $C_9H_{15}O_8N_4 + 4HCl$ . *F.*: 156°. —  $Cu_2C_9H_{10}O_8N_4 + 2H_2O$ . Lasurblaue Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Ester  $C_{17}H_{40}O_{12}N_4$ . *B.* Durch Erhitzen von Glycinäthylester-hydrochlorid mit Methylal  $CH_2(O \cdot CH_3)_2$  und alkoh. Salzsäure (KLAGES, *B.* 36, 1509). Durch Einw. alkoh. Salzsäure auf das dimolekulare Methylenamino-acetonitril (s. Bd. II, S. 89) in Gegenwart von Formaldehyd oder Methylal (K., *B.* 36, 1508). —  $C_{17}H_{40}O_{12}N_4 + 4HCl$ . Krystalle (aus verd. Salzsäure). *F.*: 235°. Reagiert nicht mit salpetriger Säure. Reduziert FEHLINGSche Lösung nicht. Kalte konz. Schwefelsäure spaltet  $HCl$ , heiße verd. Säure Formaldehyd ab. Wird von Wasser zu einer Säure  $C_9H_{16}O_8N_4$  (s. o.) verseift.

Säure  $C_9H_{14}O_{12}N_4$ . *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf die Säure  $C_9H_{16}O_8N_4$  (s. o.) (KLAGES, *B.* 36, 1510). — Derbe Krystalle. *F.*: 149°. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig. Sehr wenig löslich in Äther; unlöslich in Benzol, Ligroin. Starke vierbasische Säure. —  $Ag_4C_9H_{10}O_{12}N_4$ . Graue Nadeln. —  $Cu_2C_9H_{10}O_{12}N_4 + H_2O$ . Derbe blaugüne Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser.

Aminoessigsäure-isoamylester, Glycinisoamylester  $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Isoamylalkohol, salzsaurem Glycin und Chlorwasserstoff (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 160). —  $C_7H_{15}O_2N + HCl$ . Sirup. Gibt mit  $NaNO_2$  Diazooessigsäureisoamylester (Syst. No. 3642).

Aminoessigsäure-allylester, Glycinallylester  $C_5H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Durchleiten von Chlorwasserstoff durch in Allylalkohol suspendiertes salzsaures Glycin (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 160). —  $C_5H_9O_2N + HCl$ . *F.*: 170–180°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Aminoäthanoylchlorid, Aminoessigsäurechlorid, Aminoacetylchlorid, Glycylchlorid  $C_2H_4ONCl = H_2N \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man aus warmem Wasser durch Alkohol gefälltes und fein gepulvertes Glycin mit Acetylchlorid und  $PCl_5$  schüttelt (E. FTSCHER, *B.* 38, 2915). —  $C_2H_4ONCl + HCl$ . Löst sich in Alkohol unter starker Erwärmung und Bildung des salzsauren Glycinäthylesters.

Aminoäthanamid, Aminoessigsäureamid, Aminoacetamid, Glycinamid  $C_2H_5ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Chloroessigester und alkoh. Ammoniak, neben den Amidin der Diglykolamidsäure  $HN(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  und Triglykolamidsäure  $N(CH_2 \cdot CO_2H)_3$  (HEINTZ, *A.* 148, 177, 190). Aus Chloroacetamid und 30%igem wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (SCHENCK, *Ar.* 247, 508). In kleiner Menge beim Erhitzen von Glycin mit absol.-alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 155–165° (HEINTZ, *A.* 150, 67). Aus Glycinäthylester und alkoh. Ammoniak, neben anderen Produkten (SCHENCK, *Ar.* 247, 511). Aus Glycinäthylester und dem dreifachen Vol. verflüssigten Ammoniaks im geschlossenen Rohr bei Zimmertemp., neben Dioxopiperazin, Glycylglycinamid und anderen Produkten (KÖNIGS, MYLO, *B.* 41, 4429). — *Darst.* Man läßt auf 26 g trocknen Glycinäthylester das dreifache Vol. flüssigen Ammoniaks 10 Tage lang in geschlossenem Rohr bei gewöhnlicher Temp. einwirken, wobei sich Krystalle von Dioxopiperazin abscheiden, verdunstet das Ammoniak, verreibt den mit Äther gewaschenen Rückstand mit viel trockenem Alkohol, kocht kurze Zeit, filtriert, wiederholt das Auslaugen mit Alkohol und verdampft die alkoh. Auszüge unter vermindertem Druck; man erwärmt den nach einigen Stunden krystallinisch erstarrenden Rückstand unter Schütteln mit viel Chloroform, gießt nach dem Erkalten vom Ungelösten ab, wiederholt dies mehrmals und dampft die Chloroformauszüge im Vakuum ein (KÖNIGS, MYLO, *B.* 41, 4429).

Hygroskopische Nadeln (aus Chloroform) von kühlendem salmiakähnlichen Geschmack. *F.*: 65–67° (korr.) (K., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol; löslich in Essigester, Aceton, heißem Chloroform; sehr wenig löslich in Äther, Petroläther, Benzol (K., M.). Reagiert stark alkalisch; zieht heftig  $CO_2$  an (HEINTZ, *A.* 148, 195, 198; K., M.). — Gibt mit  $HgCl_2$  einen weißen voluminösen Niederschlag, löslich in der Hitze (K., M.). Gibt in verd. Schwefelsäure mit Phosphorwolframsäure eine weiße Fällung, die sich in der Wärme löst und beim Erkalten in Prismen auskristallisiert (K., M.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser, langsam auch schon in der Kälte, in  $NH_3$  und Glycin (H., *A.* 148, 197). Gibt violette Biuretreaktion (K., M.; SCHIFF, *A.* 319, 301). —  $C_2H_5ON_2 + HCl$ . Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich, wenig in Alkohol (H., *A.* 148, 193). —  $C_2H_5ON_2 + HCl + AuCl_3$ . Derbe Nadeln. *F.*: 197–198° (SCHENCK, *Ar.* 247, 508). —  $2C_2H_5ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Tri-kline Prismen. In Wasser leicht löslich, unlöslich in starkem Alkohol (H., *A.* 148, 190).



**Glycylaminoacetal**  $C_6H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Man setzt Aminoacetal in absol. Äther mit Chloracetylchlorid um und erhitzt das erhaltene Chloracetylaminoacetal mit 25%igem wäßr. Ammoniak auf 100° oder läßt es mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr 4 Tage stehen (E. FISCHER, *C.* 1908 II, 314; *B.* 41, 2872). — Farblose Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt bei ungefähr 45°. Ist hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert alkalisch. Gibt mit Fehling'scher Lösung und starker Natronlauge eine farblose, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Kupferverbindung. —  $C_6H_{10}O_3N_2 + HCl$ . Farblose Blättchen (aus Essigester). *F:* gegen 119° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Essigester, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 100° ein Fehling'sche Lösung reduzierendes Produkt. — Saures Oxalat  $C_6H_{10}O_3N_2 + C_2H_2O_4$ . Nadelchen (aus Alkohol). Wird gegen 140° dunkel. Schmilzt gegen 150° unter Schäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**symm. Diaminodiacetamid, Diglycinamid**  $C_4H_8O_4N_2 = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CO)_2NH$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Schütteln von symm. Dichloridiacetamid mit 25%igem wäßr. Ammoniak (BERGELL, *H.* 51, 209; *B.*, FEIGL, *H.* 54, 270). — Strahlige Krystallmasse. *F:* 138° (*B.*). Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton und Äther (*B.*). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser und Alkohol (*B.*). Bei der Spaltung mit verd. Natronlauge entsteht die Säure  $HN(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (*B.*, *F.*, *H.* 55, 173). —  $C_4H_8O_4N_2 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser + Alkohol). *F:* 234–238° (*B.*). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_4H_8O_4N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Prismatische Blättchen (aus Wasser) (*B.*, *F.*, *H.* 54, 270).

**Aminoacetiminoäthyläther, Glycin-iminoäthyläther**  $C_4H_{10}ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Bishydrochlorid entsteht bei der Einw. gesättigter alkoh. Salzsäure auf salzsaures Aminoacetonitril oder auf dimolekulares Methylenaminoacetonitril (Bd. II, S. 89) (CURTIUS, *B.* 31, 2490). —  $C_4H_{10}ON_2 + 2 HCl$ . Fimмерnde zerfließliche Blättchen. In kaltem Wasser unter Erwärmung löslich, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird bei 165° gelbgrau und schmilzt — je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit — zwischen 170° und 188° unter Zers. Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht Diazoessigester (Syst. No. 3642).

**Aminoäthannitril, Aminoessigsäurenitril, Aminoacetonitril, Glycinnitril**  $C_2H_4N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. der berechneten Menge alkoh. n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. (JAY, CURTIUS, *B.* 27, 60; *C.*, *B.* 31, 2490), oder durch Einw. alkoh. Schwefelsäure auf dimolekulares Methylenaminoacetonitril  $C_4H_8N_4$  (Bd. II, S. 89) (KLAGES, *B.* 36, 1511). Aus Glykolsäurenitril und 30%igem wäßr. Ammoniak (ESCHWEILER, *A.* 278, 236) oder bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak (KLAGES, *J. pr.* [2] 65, 189). — Schwach gefärbtes Öl. *Kp<sub>15</sub>*: 58° (partielle Zers.) (KL., *J. pr.* [2] 65, 190). Neutralisationswärme: DIELFERN, *Bz.* [3] 29, 1197. — Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen salzsaures Glycin und  $NH_4Cl$  (*J.*, *C.*, *B.* 27, 60). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf salzsaures Glycinnitril in kalter wäßr. Lösung entsteht langsam Diazoacetonitril (Syst. No. 3642) (*C.*). Glycinnitril geht beim Stehen mit gesättigter alkoh. Salzsäure in das Bishydrochlorid des Glyciniminoäthyläthers über (*C.*). Aus salzsaurem Glycinnitril und Kaliumcyanat entsteht Hydantoinsäurenitril (KL., *J. pr.* [2] 65, 190; BAILEY, *Am.* 26, 391). Aus salzsaurem Glycinnitril und Anilin läßt sich Anilinoacetonitril (Syst. No. 1646) gewinnen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 142559; *C.* 1903 II, 81). —  $C_2H_4N_2 + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol), die sich bei etwa 135° rötlich, bei 155° rotbraun färben und bei 165° unter Zers. schmelzen (*C.*; KL., *J. pr.* [2] 65, 190). Hygroskopisch; schwer löslich in Alkohol und Äther (*C.*). —  $2 C_2H_4N_2 + H_2SO_4$ . Flache Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 165° (KL., *B.* 36, 1512). —  $C_2H_4N_2 + H_2SO_4$ . Blättchen. *F:* 101°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol; unlöslich in Äther (KL., *B.* 36, 1511). — Pikrat s. Syst. No. 523.

**Aminoacethydroxamsäure, Glycinhydroxamsäure, N-Glycyl-hydroxylamin**  $C_2H_4O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $H_2N \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$ . *B.* Aus Aminoacetaldehyd und Benzolsulphydroxamsäure  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$  (Syst. No. 1520) in alkal. Lösung (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 17 II, 365). — Pikrat s. Syst. No. 523.

**Aminoessigsäurehydrazid, Aminoacethydrazid, Glycinhydrazid, Glycylhydrazin**  $C_2H_4ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Hydrazinhydrat und Glycinäthylester (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] 70, 102). — Sehr hygroskopische, radialkrystallinische, durchscheinende Gebilde. Schmilzt unscharf bei 80–85°. Zersetzt sich bei 150° unter Gasentwicklung. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in warmem absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. Zieht aus der Luft  $CO_2$  an. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Zeigt die Biuretreaktion. Reduziert Fehling'sche Lösung. Gibt mit Sublimatlösung einen körnigen weißen, in verdünnten Säuren löslichen Niederschlag. —  $C_2H_4ON_2 + 2 HCl$ .

Nadelchen (aus heißem absol. Alkohol). F: 200–201°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol; unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton.

**Acetessigsäure-äthylester-glycylhydrason**  $C_6H_{11}O_5N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von Glycinhydrazid mit Acetessigester auf dem Wasserbade (C. L., J. pr. [2] 70, 105). — Gelbgraues Pulver. Beginnt bei ca. 280°, sich zu zersetzen; schmilzt bei ca. 290°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; löslich in warmer verd. Essigsäure unter Zers.

*Derivate des Glycins, welche durch Veränderung der Aminfunktion (bezw. durch Veränderung der Aminfunktion und der Carboxylfunktion) entstanden sind.*

a) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit Oxyverbindungen hervorgehen.

**Methylaminoessigsäure, Methylglycin, Sarkosin**  $C_2H_5O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Kreatin (LIEBIG, A. 62, 310) oder Kaffein (ROSENGARTEN, STRECKER, A. 157, 1) mit Barytwasser. Aus Chloroessigester und konz. wäfr. Methylaminlösung bei 120–130° (VOLHARD, A. 123, 261). Durch Verseifen des Methylaminoacetnitrils mit Barytwasser (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1199). — Darst. Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Tl. Kaffein und 5 Tln.  $Ba(OH)_2$  mit wenig Wasser einige Tage lang mit überhitzten Wasserdämpfen (PAULMANN, Ar. 232, 603). — Säulen (aus verd. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (SCHMELCHER, Z. Kr. 20, 116; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 100). F: 201–202° (P.), 210–215° (Zers.) (MYLIUS, B. 17, 286). Äußerst löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (L.; V.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 401,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 44, 380). Elektrocapillare Funktion: GOUV, A. ch. [8] 8, 332. Hydrolyse des salzsauren Salzes: VELEY, Soc. 93, 662. Messungen über die amphotere Natur: WINKELBLECH, Ph. Ch. 36, 559; s. auch H. MEYER, M. 21, 923. Eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Sarkosin vermag  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, A. 189, 37). — Sarkosin geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt teils in „Sarkosinanhydrid“  $CH_3 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3$

(Syst. No. 3587) über, teils zerfällt es in  $CO_2$  und Dimethylamin (MYLIUS, B. 17, 286). Liefert bei längerem Kochen in Glycerin Methylamin und  $CO_2$  (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, C. 1905 II, 117). Wird durch  $H_2O_2$  und  $FeSO_4$  zu Ameisensäure, Methylamin und wenig Glyoxylsäure oxydiert (DAKIN, Journ. of Biol. Chem. 1, 273; C. 1906 I, 1779). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkal. Lösung entstehen Oxalsäure, Methylamin,  $NH_3$  und  $CO_2$  (PAULMANN, Ar. 232, 616). Sarkosin gibt bei der Einw. der berechneten Menge von wäfr. Natriumhypochloritlösung in der Kälte eine Lösung des Natriumsalzes von N-Chlor-sarkosin, die sich beim Erwärmen unter Bildung von Formaldehyd, Methylamin und  $CO_2$  zersetzt (LANGHELD, B. 42, 2368). Bindung von Kohlendioxyd durch Sarkosin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 431. Beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes

$CH_3 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO$   
Sarkosin entstehen Methylhydantoin  $OC \text{---} NH$  (Syst. No. 3587) und Sarkosinanhydrid

(J. TRAUBE, B. 15, 2111). Methylhydantoin entsteht auch beim Schmelzen von Sarkosin mit Harnstoff (HUFFERT, B. 6, 1278; HORBACZEWSKI, M. 8, 586 Anm. 2). Beim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser entsteht Methylhydantoinsäure  $H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (BAUMANN, HOPPE-SEYLER, B. 7, 37). Diese wird auch beim Erwärmen von Sarkosin mit Ammoniumcyanat auf 40° (B., H.-S.) oder mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure (SALKOWSKI, B. 7, 116) erhalten. Sarkosin addiert in wäfr. Lösung bei 80–90° Äthylendioxyd zu Methyl- $[\beta\text{-oxy-äthyl}]$ -glycin  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (E. KNORR, L. KNORR, A. 307, 201). — Sarkosin schmeckt süßlich (L.; A. 62, 312; V., A. 123, 262). Verfüttertes Sarkosin wird zu  $\frac{1}{2}$  unverändert wieder ausgeschieden (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 160; vgl.: BAUMANN, v. MERING, B. 8, 587; SA., H. 4, 107); nur  $\frac{1}{5}$ – $\frac{1}{6}$  desselben wird in Methylhydantoinsäure bzw. Methylhydantoin umgewandelt (SCHIFFER, H. 5, 266).

**Salze.**  $Cu(C_2H_5O_2N)_2 + 2H_2O$ . Blaue Krystalle (R., STR., A. 157, 4). — Silbersalz. Leicht löslich (KUTSCHER, C. 1903 II, 190; vgl. PAULMANN, Ar. 232, 606). —  $Zn(C_2H_5O_2N)_2 + 2H_2O$ . Tafeln und Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P.). —  $Ni(C_2H_5O_2N)_2 + 2H_2O$ . Hellgrüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser (P.).  $C_2H_5O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 168–170°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in 90%igem Alkohol, sehr wenig in absol. Alkohol und Äther (P.). —  $C_2H_5O_2N + HBr$ . Nadeln. F: 186–187° (P.). —  $C_2H_5O_2N + HI$ . Nadeln. F: 152° (P.). —  $2C_2H_5O_2N + H_2SO_4 + H_2O$ . Vierseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 10–12 Tln. heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol (LIEBIG; vgl. P.). —  $C_2H_5O_2N + HNO_3$ . Krystalle. Schmilzt unter Gasentwicklung gegen 70° (FRANCHIMONT, R. 2, 330).

$C_2H_5O_2N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (R., STR.). —  $2C_2H_5O_2N + ZnCl_2$ . Löslich in 2660 Tln. kaltem absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser

(BULIGINSKY, J. 1867, 495). —  $2C_2H_5O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Monoklin prismatisch (LÜDDEKE, J. 1886, 1310; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 100). Löslich in Alkohol und Wasser.

Verbindung von Sarkosin mit Guanidin  $C_2H_5O_2N + CH_2N_3 + HCl$ . Tafeln (aus Alkohol). In heißem Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten mit Salzsäure und Platinchlorid tritt Spaltung in Sarkosin und Guanidin ein, ebenso beim Kochen mit  $HgO$  (BAUMANN, B. 7, 1151).

Äthylester, Sarkosinäthylester  $C_2H_5O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Sarkosin durch Alkohol und Chlorwasserstoff (E. FISCHER, B. 34, 452). — Öl.  $K_{p10}$ :  $43^\circ$ .  $D_{20}^{25}$ : 0,971. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Amid, Methylaminoacetamid, Sarkosinamid  $C_2H_5O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Chloressigsäureamid und Methylamin (H. SCHIFF, A. 319, 301). — Das Hydrochlorid gibt in wäßr. Lösung starke Biuret-Reaktion.

Nitril, Methylaminoacetonitril, Sarkosinnitril  $C_2H_5N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Durch Einw. von wasserfreier Blausäure (anfangs unter Eiskühlung) auf Trimethyltrimethylentriamin  $CH_3 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot N(CH_3) \\ CH_3 \cdot N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle CH_3$  (Syst. No. 3796), neben cyanwasserstoffsäurem Methylamin und Methyl-bis-cyanmethylamin  $CH_3 \cdot N(CH_3 \cdot CN)_2$ ; Ausbeute 88% (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1198). Beim Vermischen von 10 Mol.-Gew. 33%iger wäßr. Methylaminlösung mit 1 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril (ESCHWEILER, A. 279, 41). — Dicke Flüssigkeit. Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt (E.). — Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Sarkosin (D.; E.). —  $2C_2H_5N_3 + H_2SO_4$ . Krystalle. Schmilzt bei  $210^\circ$  noch nicht; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (D.).

Dimethylaminoessigsäure, Dimethylglycin  $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril entsteht aus 1 Mol.-Gew. wäßr. 33%iger Dimethylaminlösung und 1 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril; man verseift mit Barytwasser und zerlegt das Bariumsalz mit Kohlendioxyd (ESCHWEILER, A. 279, 44). Aus Monochloressigsäure und 33%iger Dimethylaminlösung (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 195). — Hygroskopische Krystalle. F:  $157-160^\circ$  (JOHNSTON, C. 1906 II, 1006). Affinitätskonstanten: J., C. 1906 II, 1006; Ph. Ch. 57, 568. — Verhalten im Tierkörper: F. —  $Cu(C_4H_9O_2N)_2 + 3H_2O$ . Tiefblaue Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, reichlich in Alkohol (E.).

Methylester  $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Chloressigsäuremethylester und 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in 20%iger Benzollösung bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, B. 35, 595). Durch Erhitzen von Betain auf ca.  $300^\circ$  (W., B. 35, 604). — Schwach ammoniakalisch riechendes Öl. Kp:  $135^\circ$ ;  $K_{p20}$ :  $51-52^\circ$ . Löslich in Wasser und organischen Solvenzien. — Liefert beim Erwärmen im Einschlußrohr auf  $170-200^\circ$  Betain.

Äthylester  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chloressigsäureäthylester und Dimethylamin (W., B. 35, 599). — Kp:  $149-150^\circ$  (korr.). Mischbar mit Wasser.

Dimethylamid, Dimethylaminoessigsäure-dimethylamid  $C_6H_{14}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Als Nebenprodukt bei der Darst. des Dimethylaminoessigsäure-methylesters (s. o.), von dem es durch Fraktionierung im Vakuum getrennt wird (WILLSTÄTTER, B. 35, 596). — Alkalisch reagierendes Öl.  $K_{p24}$ :  $99-100^\circ$ . Mischbar mit Wasser und organischen Solvenzien. — Chloraurat. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

Nitril, Dimethylaminoacetonitril, Cyan-trimethylamin  $C_4H_9N_3 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Dimethylamin und 1 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril in Wasser (ESCHWEILER, A. 279, 44; HENRY, DEWAELE, C. 1904 II, 1377; H., R. 24, 173). Aus Dimethylamin, Formaldehyd und Cyanwasserstoff in wäßr. Lösung (H., D., C. 1904 II, 945). Man gibt zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von Formaldehyd und Natriumdisulfid eine 33%ige wäßr. Dimethylaminlösung und fügt eine wäßr. Kaliumcyanidlösung hinzu (v. BRAUN, B. 40, 3937). — Flüssig. Kp:  $137^\circ$  (v. B.),  $137-138^\circ$  (E.),  $139-140^\circ$  (H., D., C. 1904 II, 1377; H.).  $D_{20}^{25}$ : 0,865 (E.). — Gibt mit Bromacetonitril Dimethyl-bis-[cyanmethyl]-ammoniumbromid (v. B., B. 41, 2124). Liefert mit Bromcyan N-Methyl-N-cyan-aminoacetonitril und Trimethyl-cyanmethyl-ammoniumbromid neben Methylbromid und geringen Mengen Bromacetonitril (v. B., B. 40, 3937).

Dimethylaminoessigsäure-hydroxymethylat, Trimethyl-carboxymethyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Dimethylaminoessigsäure-methylbetains, Ammoniumbase des gewöhnlichen Betains (Oxyneurin, Lycin)  $C_5H_{13}O_2N = (CH_3)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Vorkommen von Betain bezw. seinen Salzen. Im Mutterkorn (KRAFT, Ar. 244, 352). In Malz- und Weizenkeimen (SCHULZE, FRANKFURT, B. 26, 2151). Im Samen von Chenopodium album L. (BAUMERT, HALPERN, Ar. 231, 651). Im Saft der Runkelrübe (Beta

vulgaris), daher auch in der Rübenmelasse (SCHEIBLER, B. 3, 155) und im rohen Rübenzucker (WALLER, PLIMMER, C. 1903 II, 1457; der Saft aus unreifen Rüben enthält 2,5%, aus reifen nur 1% Betain (SOHN.). In den Samen von *Vicia sativa* (SCHULZE, H. 15, 145; 17, 205). In den Samen von *Lathyrus sativa* und *Lathyrus cicera* (JAHNS, Ar. 235, 156). In der Wurzel von *Althaea officinalis* (neben Asparagin) (ORLOW, C. 1898 I, 37). Im Baumwollsaamen (RITTHAUSEN, WEGER, J. pr. [2] 30, 32). In den Kolanüssen (Samen von *Kola acuminata*) (POLSTORFF, C. 1909 II, 2014). In den Blättern und Stengeln von *Lycium barbarum* (HUSEMANN, MARMÉ, A. Spl. 2, 383; Spl. 3, 245; HUS., Ar. 206, 216; J. 1875, 828). In der Wurzel von *Scopolia atropoides* Bercht. et Presl. (SIEBERT, Ar. 238, 144). In den Blättern von *Solanum tuberosum* (SCHMIDT, SCHÜTTE, Ar. 229, 523). Im Wurmisaamen (von *Artemisia cina*) (JAHNS, B. 26, 1493). — Im Harn (LIEBREICH, B. 2, 13). In der Ochsenmilch (BERESCHIN; zitiert nach HAMMARSTEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 8. Aufl. [Wiesbaden 1914], S. 635). In der Miesmuschel (*Mytilus edulis*) (L. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 76). In den Muskeln des Dornhais (SUWA, C. 1909 II, 460). Im Krabbenextrakt (ACKERMANN, KUTSCHER, C. 1907 II, 264).

**Bildung.** Die Salze  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Ac}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bezw. das Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (Betain) entstehen: Aus Trimethylamin und Chloressigsäure (LIEBREICH, B. 2, 13; vgl. auch WILLSTÄTTER, B. 35, 603; KOEPPEN, B. 38, 167). Durch Erwärmen von Dimethylaminoessigsäuremethylester auf 200° (WILLSTÄTTER, B. 35, 597). Aus Glycin, 3 Mol.-Gew. Methyljodid, Methylalkohol und konz. Kalilauge (GRIESS, B. 8, 1406). Aus Glycinsilber und  $\text{CH}_3\text{I}$  werden Betain und der Methylester  $(\text{CH}_3)_3\text{NI} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  erhalten (KRAUT, A. 182, 180). Beim Erhitzen von Sarkosin mit  $\text{CH}_3\text{I}$  und Methylalkohol auf 160° (PAULMANN, Ar. 233, 612). Aus Trimethylcyanmethylammoniumbromid und Silberoxyd (v. BRAUN, B. 40, 3938). Bei gemäßigter Oxydation von Cholin (LIEBREICH, B. 2, 13; vgl. jedoch SCHMIEDBERG, HARNACK, C. 1876, 557). Bei der Zers. von Weizenkleber durch *Proteus vulgaris* (EMMERLING, B. 29, 2723). Bei der Einw. des *Bacillus fluorescens liquefaciens* auf Gelatine, neben anderen Produkten (EMMERLING, REISER, B. 35, 701).

**Darst.** Durch Einw. von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Dimethylaminoessigsäuremethylesters (WILLSTÄTTER, B. 35, 603). — 1 kg Melassenschlempe (D: 1,4) wird mit 1,5 l 96%igem Alkohol 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. in einer Kugelmühle oder in einer sich über Kopf drehenden Flasche unter Zuhilfenahme schwerer Bleikugeln extrahiert; der Alkohol nimmt fast alles vorhandene Betain, aber nur sehr wenig andere Stoffe auf. Der Extrakt wird im Vakuum zum zähen Sirup eingedampft, dieser in 300 ccm heißem Wasser gelöst, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Chlorwasserstoff gesättigt, nach eintägigem Stehen ab und dunstet das mit Tierkohle entfärbte Filtrat im Vakuum bei höchstens 60° ein. Ausbeute an reinem salzsaurem Betain: 10–12% des Ausgangsmaterials (ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. II [Berlin und Wien 1915], S. 406; STIEPEL, D. R. P. 157173; C. 1905 I, 314). Aus dem salzsauren Salz erhält man das freie Betain durch Einw. von  $\text{BaCO}_3$  und Extraktion der eingedampften Masse mit Alkohol (HUSEMANN, MARMÉ, A. Spl. 2, 386) oder durch Schütteln mit Silbercarbonat und Verdunsten des Filtrats (HUS., MARMÉ, A. Spl. 3, 246). Weitere Angaben über Darst. von Betain aus Melasse oder Osmosewasser: STANĚK, C. 1902 I, 1050; aus Melassenschlempe: SCHRADER, D. R. P. 141564; C. 1903 I, 1323; ANDRĚJ, C. 1904 II, 309; aus rohem Rübenzucker: WALLER, PLIMMER, C. 1903 II, 1457. Über ältere Verfahren zur Gewinnung von Betain aus Rübensaft oder Melasse vgl.: SCHEIBLER, B. 2, 292; LIEBREICH, B. 3, 161; FRÜHLING, SCHULZ, B. 10, 1070.

Wasserfreies Betain  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$  kristallisiert aus absol. Alkohol in

Prismen und Blättchen, die bei 293° (unkorr.) unter Zers. schmelzen (WILLSTÄTTER, B. 35, 597). Aus wasserhaltigen Lösungsmitteln gewonnenes Betain kristallisiert aus Alkohol in sehr zerfließlichen Krystallen mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ , das über Schwefelsäure oder bei 100° abgegeben wird (SCHEIBLER, B. 2, 293); aus der alkoh. Lösung wird es durch Äther in Blättchen gefällt (GRIESS, B. 8, 1407). Wasserhaltiges Betain ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, sehr wenig in Äther (HUSEMANN, MARMÉ, A. Spl. 3, 247). Eine bei 25° gesättigte Lösung hat das spez. Gew.: 1,1177 und enthält 61,8% wasserfreies Betain (SOHN.). Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 3, 332. — Betain reagiert bei 20° vollkommen neutral (H. MEYER, M. 21, 937). Leitfähigkeit und Hydrolyse der Betainsalze: CARRARA, ROSSI, R. A. L. [5] 6 II, 209, 222; BREIDIG, Ph. Ch. 13, 323; JOHNSTON, C. 1906 II, 1006; Ph. Ch. 57, 570; VILENY, Soc. 91, 159. Messungen über die amphotere Natur: WINKELBLECH, Ph. Ch. 36, 558.

Betain  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  wird beim Erhitzen auf ca. 300° teilweise in Dimethylaminoessigsäuremethylester umgelagert (WILLSTÄTTER, B. 35, 604); über andere Produkte der Zers. von Betain beim Erhitzen vgl. STANĚK, C. 1903 II, 24. Zers. von salzsaurem Betain beim Erhitzen s. S. 345. Betain wird von Chromsäure nicht angegriffen (SCHEIBLER, B. 2,

294). Bei der Oxydation mit  $H_2O_2$  und  $FeSO_4$  entstehen Spuren von Glyoxylsäure (DAKIN, *Journ. of Biol. Chem.* 1, 273; C. 1906 I, 1779). Konz. Jodwasserstoffsäure ist bei 200–210° ohne Einw. (SCH.). Betain wird von konz. Schwefelsäure bei 120–130° nicht oder nur unbedeutend angegriffen (ST., C. 1902 I, 1050). Beim Kochen von Betain mit konz. Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht Trimethylamin (SCH., B. 2, 294; 3, 161; 26, 1330; HUSEMANN, *Ar.* 206, 218). — Betain wird durch Blumenerde oder das in ihr enthaltene Buttersäurebacterium in Trimethylamin und flüchtige Fettsäuren, vor allem Essigsäure, gespalten (EFFRONT, C. r. 148, 238). Ähnlich verläuft die Zers. des Betains bei der ammoniakalischen Gärung in Gegenwart von Bierhefe (EL., C. 1909 I, 1663).

Betain ist ungiftig (SCHULTZEN, B. 3, 160; VELICH, C. 1904 II, 1553). Abbau des Betains im tierischen Organismus: ANDRLÍK, VELICH, STANĚK, C. 1903 I, 182; V., St., C. 1905 I, 622; KOHLRAUSCH, C. 1909 II, 465. Physiologische Wirkung: WALLER, SOWTON, C. 1903 II, 1457; WALLER, FLIMMER, C. 1903 II, 1457.

Mikrochemische Charakterisierung: BOLLAND, M. 29, 980.

Isolierung aus pflanzlichen Stoffen und Trennung von anderen organischen Basen: E. SCHULZE, L. V. St. 59, 344; H. 60, 155; STANĚK, H. 48, 334; C. 1907 I, 1078. Trennung von Cholin: ST., H. 47, 83; 48, 334; C. 1907 I, 1078. Bestimmung in Zuckerfabrikprodukten: ST., C. 1905 I, 1741.

Salze  $C_5H_{11}O_2N \cdot Ac = (CH_3)_3N(Ac) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .  $C_5H_{11}O_2N \cdot Cl$  (salzsaures Betain). Tafeln (aus Wasser); Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (GROTH, B. 3, 157; vgl. Ch. Kr. 3, 101). F: 227–228° (Zers.). (JAHNS, B. 26, 1495). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in gewöhnlichem Alkohol (HUSEMANN, MARMÉ, A. Spl. 2, 386), sehr wenig löslich in kaltem absol. Alkohol (Trennung von salzsaurem Cholin) (JAHNS; SCHULZE, FRANKFURT, B. 26, 2152) und in Äther (H., M.). Zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 260° bis 270° größtenteils in Tetramethylammoniumchlorid und  $CO_2$  (STANĚK, C. 1903 II, 24). Findet unter dem Namen „Acidol“ pharmazeutische Verwendung als Ersatz für Salzsäure (C. 1905 I, 1728; F. EHRLICH, C. 1906 II, 1646). —  $C_5H_{11}O_2N \cdot I$ . Krystalle. F: 188–190°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser und siedendem Alkohol (WILLSTÄTTER, B. 35, 598). — Betainperiodid. Vgl. darüber: GRIESS, B. 8, 1407; STANĚK, C. 1904 II, 950. —  $(C_5H_{11}O_2N)_2SO_4$ . Zerfällende Täfelchen (aus absol. Alkohol) (HUSEMANN, MARMÉ, A. Spl. 3, 248). Rhombisch bipyramidal (Groth, Ch. Kr. 3, 101).

$C_5H_{11}O_2N + KI + 2H_2O$ . B. Wird direkt bei der Einw. von Methyljodid und Kalilauge auf Glycin erhalten (KÖRNER, MENOZZI, G. 13, 351). Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Wasserverlust bei 138–139°; die wasserfreie Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 226°. —  $2C_5H_{11}O_2N + KI + 2H_2O$ . B. Beim Kochen des Jodmethylats des Dimethylaminoessigsäuremethylesters mit Kaliumcarbonatlösung; man verdampft zur Trockne und extrahiert mit viel absol. Alkohol (WILLSTÄTTER, B. 35, 598). Prismen oder Blättchen. Verliert über  $H_2SO_4$  nur 1 Mol.  $H_2O$ . Schmilzt wasserfrei bei 228–229° (Zers.). — Chloraurat  $C_5H_{11}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Schwer löslich in kaltem Wasser (SCHREIBLER, B. 2, 293). Existiert in einer regulären und in einer rhombischen Modifikation (Wl., B. 35, 2700). a) Reguläre Modifikation: B. Beim Umkrystallisieren von Betainchloraurat irgend welcher Form aus heißem Wasser unter Zusatz von  $AuCl_3$  oder von Betain (Wl., B. 35, 2701). Oktaederaklette; F: 200–209°. Wird durch Salzsäure in die rhombische Modifikation übergeführt. b) Rhombische Modifikation: Blätter, Prismen oder Tafeln. F: 248–250° (Zers.) (Wl.; E. FISCHER, B. 35, 1593). —  $C_5H_{11}O_2N + ZnCl_2$ . Mikroskopische Krystalle (LIEBERICH, B. 2, 167). —  $2C_5H_{11}O_2N \cdot Cl + HgCl_2$ . Quadratische Tafeln; äußerst löslich in Wasser und Alkohol; sehr wenig löslich in Äther (HUSEMANN, MARMÉ, A. Spl. 3, 249). —  $4C_5H_{11}O_2N + 3HI + 2BiI_3$ . Orangegelbe haarförmige Krystalle (KRAUT, A. 210, 318). —  $2C_5H_{11}O_2N + H_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$ . Grünweiße Nadeln. Zersetzungspunkt ca. 140°; schwer löslich in Alkohol, wird durch heißes Wasser zersetzt (WAGENER, TOLLENS, B. 39, 422). —  $2C_5H_{11}O_2N + H_2Fe(CN)_6 + 4H_2O$ . Gelbliche Nadeln. Zersetzungspunkt: ca. 130° (W., T.). —  $2C_5H_{11}O_2N + H_2Co(CN)_6 + 2H_2O$ . Nadelchen. Zersetzungspunkt: ca. 130°; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol; die wäBr. Lösung wird durch Alkohol gefällt (W., T.). — Chloroplatinat  $2C_5H_{11}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Krystallisiert nach LIEBERICH (B. 3, 162) und WILLSTÄTTER (B. 35, 598) mit  $4H_2O$ , nach JAHNS (B. 26, 1495) mit  $3H_2O$ , nach PAULMANN (*Ar.* 232, 613) mit  $1H_2O$  oder auch wasserfrei; zum Wassergehalt vgl. auch Wl., B. 35, 2701 Anm. 2. Kristallographisches: Groth, Ch. Kr. 3, 101. Schmilzt getrocknet bei 242° (Zers.) (Wl.).

Anhydrid des Dimethylaminoessigsäure-hydroxymethylats, Dimethylaminoessigsäure-methylbetain, Trimethylbetain, gewöhnliches Betain  $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_3N-CH_2$  s. in vorstehendem Artikel.

O—CO

Dimethylaminoessigsäuremethylester-hydroxymethylat, Trimethyl-[carbo-methoxy-methyl]-ammoniumhydroxyd  $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B.

Das Jodid entsteht: Aus Glycinsilber und Methyljodid (KRAUT, A. 182, 180); aus Sarkosin und Methyljodid bei 160°, neben Betain (PAULMANN, Ar. 232, 614, 616); aus Dimethylaminoessigsäuremethylester und  $\text{CH}_3\text{I}$  in heftiger Reaktion (WILLSTÄTTER, B. 35, 596). — Salze.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}\cdot\text{I}$ . Nadeln (aus heißem Alkohol); Prismen (aus heißem Aceton). F: 153,5° bis 154,5°. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, siedendem Aceton (W.). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Krystalle. F: 98° (P.).

Dimethylaminoessigsäureäthylester-chlormethylat, Trimethyl-carbäthoxymethyl-ammoniumchlorid  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl} = (\text{CH}_3)_3\text{NCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Chloroessigsäureäthylester (KOEPPEN, B. 38, 167) oder -methylester (JOHNSTON, C. 1906 II, 1007) und Trimethylamin in alkoh. Lösung. — Krystallinische, äußerst zerfließliche Masse (aus absol. Alkohol). F: 143,5° (K.), 143–144° (J.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (K.). Affinitätskonstante: J., C. 1906 II, 1006; Ph. Ch. 57, 571. —  $2\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefarbene Krystalle (aus heißem Wasser). Mäßig löslich in heißem Wasser (K.).

Dimethylaminoessigsäurenitril-brommethylat, Dimethylaminoacetonitril-brommethylat, Trimethyl-cyanmethyl-ammoniumbromid  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br} = (\text{CH}_3)_3\text{NBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ . B. Aus Dimethylaminoacetonitril und Bromcyan, neben anderen Verbindungen (v. BRAUN, B. 40, 3937). — Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in Äther. — Gibt mit Silberoxyd Betain.

Äthylaminoessigsäure, Äthylglycin  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem wäßr. Äthylamin, neben der Säure  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$  (HEINTZ, A. 129, 35; 132, 1). — Darst. Man sättigt Äthylamin zur Hälfte mit Chloressigsäure, kocht 12 Stdn. lang, verdampft mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  zur Trockne und entzieht dem Rückstand durch Auskochen mit Wasser das Äthylglycin; die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen und, nach Entfernung des gelösten Bleis durch  $\text{H}_2\text{S}$ , die längere Zeit erhitzte Flüssigkeit mit Baryt übersättigt. Die durch  $\text{CO}_2$  und Kupfersulfat vom Barium befreite Lösung sättigt man kochend mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , worauf man das eingeeengte Filtrat mit Äther-Alkohol fällt und das ausgeschiedene Äthylglycin-kupfer mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt (H., A. 132, 2). — Zerfließliche Blätter (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 160° unter Zers. (H., A. 129, 37). —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Tafeln. F: ca. 180°; sublimiert langsam bei 200°; sehr leicht löslich in Wasser (H., A. 132, 10). —  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (H., A. 132, 16). —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + 2\text{HgCl}_2$ . Prismen, ziemlich löslich in siedendem Wasser (H., A. 132, 13). —  $2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (H., A. 132, 11).

Amid, Äthylaminoacetamid  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht aus Chloressigsäureamid und Äthylamin (SCHIFF, A. 319, 301). —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_2 + \text{HCl}$ . Blätter (aus Alkohol). Schmilzt teilweise und zersetzt sich gegen 230°. Gibt in wäßr. Lösung starke Biuretreaktion.

Äthylamid, Äthylaminoacetäthylamid  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Das salzsaure Salz entsteht aus 2,6 g Äthylamin und 4 g Chloracetylphenol unter Eiskühlung (EINHORN, HÜTZ, Ar. 240, 633). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ON}_2 + \text{HCl}$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 179–179,5°.

Nitril, Äthylaminoacetonitril, Cyanmethyl-äthylamin  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ . B. Das aus Formaldehydlösung, Natriumdisulfatlösung und Äthylamin entstehende Produkt behandelt man mit KCN (KNOEVENAGEL, MECKLIN, B. 37, 4092). Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht aus Diäthylaminoacetonitril und Bromcyan (v. BRAUN, B. 40, 3938). —  $K_{\text{p}00}$ : 81–83°;  $K_{\text{p}}$ : 166–167° (K., M.).

Methyl-äthyl-aminoessigsäure, Methyl-äthyl-glycin  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Verseifung des Methylesters (s. u.) mit Wasser im geschlossenen Rohr (WILLSTÄTTER, B. 35, 607). —  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tiefblaue vierseitige Tafeln.

Methylester  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von Dimethyläthylbetain (s. u.) auf 240–245° (WILLSTÄTTER, B. 35, 600, 607). —  $K_{\text{p}}$ : 151–152° (korr.). Löslich in Wasser.

Methyläthylaminoessigsäure-hydroxymethylat, Dimethyl-carboxymethyl-äthylammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Methyläthylaminoessigsäure-methylbetains, Ammoniumbase des Dimethyläthylbetains  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (S. 350) entsteht bei der Einw. von Silberoxyd auf das Jodäthylat des Dimethylaminoessigsäureäthylesters (WILLSTÄTTER, B. 35, 606). — Chloraurat  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{AuCl}_3$ . Krystallinischer Niederschlag. F: 236–237°.

**Anhydrid, Methyläthylaminoessigsäure-methylbetain, Dimethyläthylbetain**  
 $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2(C_2H_5)N-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-CO}{\text{C}}}$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Vierseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 229–231°. Liefert beim Erhitzen auf 240–245° Methyläthylaminoessigsäuremethylester (W., B. 35, 606).

**Methyläthylaminoessigsäureäthylester-jodmethylat, Dimethyl-[carbäthoxymethyl]-äthyl-ammoniumjodid**  $C_8H_{15}O_2NI = (CH_3)_2(C_2H_5)NI \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Dimethylaminoessigsäureäthylester und  $C_2H_5I$  in heftiger Reaktion (W., B. 35, 599). — Säulen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, sehr wenig in Essigester, unlöslich in Äther. F: 71,5–72,5°.

**Diäthylaminoessigsäure, Diäthylglycin**  $C_6H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Diäthylamin und Chloressigsäure, wie Äthyl-glycin (S. 349) (HEINTZ, A. 140, 217). — Zerfließliche rhomboederähnliche Krystalle. In Alkohol sehr leicht löslich, verflüchtigt sich schon unter 100° (H., A. 140, 223). —  $Cu(C_6H_{13}O_2N)_2 + aq$ ; zum Wassergehalt vgl. auch WILLSTÄTTER, B. 35, 609. Tiefblaue Prismen mit 4  $H_2O$  (H., A. 145, 222). In Wasser und Alkohol leicht löslich (H., A. 140, 220). Ist in wäbr. Lösung elektrolytisch sehr wenig dissoziiert (LEY, Z. El. Ch. 10, 954). —  $2 C_6H_{13}O_2N + 2 HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangerote Krystalle. In Wasser äußerst leicht löslich. Schmilzt etwas über 100° (H., A. 140, 221).

**Methylester**  $C_7H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Chloressigsäuremethylester und Diäthylamin in absol. Äther (WILLSTÄTTER, B. 35, 600). Aus Methyläthylbetain durch Destillation (W., B. 35, 608). — Kp: 163,5° (korr.). Leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser. — Chloraurat. Krystallinische Fällung.

**Äthylester**  $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 50 g Glycinsilber und 28 g Äthyljodid; Ausbeute 6 g (KRAUT, A. 182, 176). Aus Chloressigsäureäthylester und Diäthylamin (GAULT, C. r. 145, 126; Bl. [4] 3, 368) in Äther (WILLSTÄTTER, B. 35, 600). Aus Diäthylamin und Bromessigsäureäthylester in Äther (PAAL, WEIDENKAFF, B. 39, 811). Aus Triäthylbetain durch Destillation (W., B. 35, 606). — Flüssig. Kp: 177° (korr.) (K.; W.); Kp<sub>20</sub>: 76° (W.); Kp<sub>15</sub>: 72°; Kp<sub>14</sub>: 68° (G.). D<sub>15</sub>: 0,919 (K.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, viel schwerer in heißem Wasser (W.). — Bleibt beim Erhitzen bis auf 230° im wesentlichen unverändert (W.). Wird durch Natrium und Alkohol zu Diäthylaminoäthylalkohol reduziert (G.). Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt (K.). Geht bei der Behandlung mit  $C_2H_5I$  bei 100° in Triäthyl-[carbäthoxy-methyl]-ammoniumjodid über (K., W.). Gibt mit Bromcyan in Gegenwart von wenig Äther neben einer in Äther unlöslichen Verbindung Diäthylcyanamid, Bromessigester und N-Äthyl-N-cyan-glycinäthylester  $C_8H_{15}N(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (v. BRAUN, B. 40, 3939). Mit Äthylmagnesiumjodid entsteht ein Produkt, das bei der Zersetzung mit Wasser, Diäthylaminomethyl-diäthyl-carbinol liefert; analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid (P., WE.). —  $3 C_8H_{17}O_2N + 3 HI + 2 BiI_3$ . Rote Nadeln (K., A. 210, 317). —  $2 C_8H_{17}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Prismen (K., A. 182, 178).

**Amid**  $C_6H_{13}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Diäthylamin und Chloracetamid (EINHORN, HAMBURGER, A. 361, 127 Anm.). — Prismatische Nadeln (aus Essigester). F: 77°. Sehr leicht löslich in Wasser.

**N-Diäthylacetyl-N'-diäthylglycyl-methylendiamin**  $C_{12}H_{27}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$ . B. Aus 7,8 g Diäthylaminoessigsäureamid, gelöst in 60 g konz. Schwefelsäure und 8,8 g N-Oxymethyl-diäthyleessigsäureamid bei 0° (EINHORN, HAMBURGER, A. 361, 127). — Prismatische Blättchen (aus Petroläther). F: 78–79°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln und in Säuren; aus den Lösungen in verdünnten Säuren fällt beim Erwärmen die freie Base aus.

**Diäthylaminoessigsäurenitril, Diäthylaminoacetonitril, Cyanmethyl-diäthylamin**  $C_6H_{13}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus 20 g Glykolsäurenitril und 36 g Diäthylamin auf dem Wasserbade; Ausbeute 36 g (KLAGE, J. pr. [2] 65, 193; HENRY, DEWAILL, Bull. Acad. roy. Belgique 1904, 905; C. 1904 II, 1377; HENRY, R. 24, 173). Aus 1 Mol.-Gew. Chloracetonitril und 2 Mol.-Gew. Diäthylamin in Äther (H., D., Bull. Acad. roy. Belgique 1904, 904; H.). Man versetzt ein Gemisch von 15 g 40%iger Formaldehydlösung und 55 g Natriumsulfatlösung zunächst mit 20 g KCN in 40 g Wasser und dann mit 12 g Diäthylamin (KLAGE, MARGOLINSKY, B. 36, 4189). Aus äquimolekularen Mengen von diäthylaminomethylschwefligsaurem Natrium und KCN in wäbr. Lösung (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, B. 37, 4089). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp: 170° (H., D.; H.); Kp<sub>20</sub>: 70–71° (KL.); Kp<sub>14</sub>: 62,5° (KN., ME.). — Produkte der Einw. von Bromcyan sind N-Äthyl-N-cyan-aminoacetonitril  $C_6H_{13}N(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$ , Diäthylcyanamid, Bromacetonitril und bromwasserstoffsäures Äthylaminacetonitril (v. BRAUN, B. 40, 3939). —  $C_6H_{13}N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (KN., ME.), 192° (KL.).

**Diäthylaminoessigsäure-hydroxymethylat, Methyl-carboxymethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Diäthylaminoessigsäure-methylbetains, Ammoniumbase des Methyl-diäthylbetains**  $C_8H_{17}O_3N = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Anhydrid  $C_8H_{15}O_3N$  (s. u.) entsteht bei der Einw. von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Diäthylaminoessigsäuremethylesters (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 608). Durch Verseifen des Hydroxymethylats des Diäthylaminoacetonitrils (s. u.) mit Barytwasser (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* 36, 4190). — Salze  $C_8H_{15}O_3N \cdot Ac = (CH_3)(C_2H_5)_2N(Ac) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Chlorid  $C_8H_{15}O_3N \cdot Cl$ . Blättchen (aus heißem Wasser). F:  $194^\circ$  (K., M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chlorosurat. Krystallinisch. Prismen (aus Wasser). Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser (W.).

**Anhydrid, Diäthylaminoessigsäure-methylbetain, Methyl-diäthylbetain**  $C_8H_{15}O_3N = (CH_3)(C_2H_5)_2N-CH_2 \cdot \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ O-CO \end{array}$ . *B.* s. in vorstehendem Artikel. — Krystallisiert aus Alkohol +

Äther bei niedriger Temp. in Prismen mit 1  $H_2O$ . Schmilzt wasserfrei bei  $133-135^\circ$  (W., *B.* 35, 608). — Liefert beim Erhitzen auf  $220-225^\circ$  Diäthylaminoessigsäuremethylester (W.).

**Diäthylaminoessigsäuremethylester-jodmethylat, Methyl-[carboxymethoxy-methyl]-diäthyl-ammoniumjodid**  $C_8H_{17}O_3NI = (CH_3)(C_2H_5)_2NI \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diäthylaminoessigsäuremethylester und Methyljodid in der Kälte (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 600). — Sechseckige Tafeln und Blätter (aus Aceton). F:  $90-92^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, siedendem Aceton, unlöslich in Essigester und Äther.

**Diäthylaminoessigsäurenitril-hydroxymethylat, Diäthylamino-acetonitril-hydroxymethylat, Methyl-cyanmethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyd**  $C_8H_{15}ON_2 = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthylaminoacetonitril und Methyljodid in der Kälte; mit Silberoxyd liefert es die freie Base (KLAGES, *J. pr.* [2] 65, 195). — Allmählich erstarrendes Öl. — Gibt beim Verseifen mit Barytwasser Methyl-diäthylbetain (KL., MARGOLINSKY, *B.* 36, 4190). — Salze.  $C_8H_{15}N_2 \cdot I$ . Blätter (aus Alkohol). F:  $190^\circ$  bis  $191^\circ$  (KL., MA.),  $186^\circ$  (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4089). In Wasser leicht löslich. Gegen Salzsäure sehr beständig (KL.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_8H_{15}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$ . Blättchen (aus Wasser). F:  $99-100^\circ$ . In heißem Wasser leicht löslich (KL.).

**Diäthylaminoessigsäure-hydroxyäthylat, Carboxymethyl-triäthyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Diäthylaminoessigsäure-äthylbetains, Ammoniumbase des Triäthylbetains**  $C_9H_{19}O_3N = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Die Base bzw. ihr Anhydrid  $C_9H_{17}O_3N$  (Triäthylbetain) entsteht: Durch Erhitzen von Triäthylamin mit Chloressigsäureäthylester und Behandlung des entstehenden Chloräthylats des Diäthylaminoessigsäureäthylesters mit feuchtem Silberoxyd (A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* 11, 526; *C. r.* 54, 253; *J.* 1862, 333; vgl. BRÜHL, *A.* 177, 201). Beim Schütteln der gut gekühlten wäßr. Lösung von Triäthyl-äthylal-ammoniumchlorid mit Silberoxyd (STOERMER, PRALL, *B.* 30, 1508). Beim Verseifen des Hydroxyäthylats des Diäthylamino-acetonitrils mit der dreifachen Menge Barythydrat (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* 36, 4191). — *Darst.* Durch Einw. von Silberoxyd auf das Jodäthylat des Diäthylaminoessigsäureäthylesters (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 605). — Sehr zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Äther) (Str., P.). Besitzt nach dem Trocknen bei  $105^\circ$  die Zusammensetzung des Anhydrids  $C_9H_{17}O_3N$  (B., *A.* 177, 211). Das Anhydrid besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; es ist bei  $170^\circ$  geschmolzen (W.). — Liefert bei  $215-218^\circ$  Diäthylaminoessigsäureäthylester (W.). Siedende konz. Salpetersäure ist ohne Einw. (A. W. H.). Wird von kochender Kalilauge (A. W. H.) und von Baryt bei  $250-260^\circ$  (B.) nicht angegriffen. Das Chlorid wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt (B.). Gibt mit Kaliumquecksilberjodid eine ölige Fällung, die sich im Überschuß löst, um sich alsbald wieder in Form gelber Nadeln abzuschcheiden (W.). — Salze  $C_9H_{17}O_3N \cdot Ac = (C_2H_5)_3N(Ac) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .  $2 C_9H_{17}O_3N + HI$ . Krystalle (aus Alkohol). In Wasser äußerst löslich (A. W. H.). —  $C_9H_{17}O_3N \cdot NO_3$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). In Wasser sehr leicht löslich (A. W. H.). —  $C_9H_{17}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$  (A. W. H.). Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F:  $162^\circ$  (K., M.),  $211-212^\circ$  (Str., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, fast unlöslich in Äther (Str., P.). —  $3 C_9H_{17}O_3N \cdot I + 2 BiI_3$ . Hochorange gelbe tetragonale (?) Tafeln (KRAUT, *A.* 210, 317). —  $C_9H_{17}O_3N \cdot I + BiI_3$ . Hochorange gelbe haarförmige Krystalle (Kra., *A.* 210, 318). —  $2 C_9H_{17}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Prismen (aus heißem Wasser) (A. W. H.). —  $2 C_9H_{17}O_3N \cdot Cl + PtCl_4 + 2 H_2O$ . Monokline (GUTH, *A.* 182, 175; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 93) Prismen (Kra., *A.* 182, 175). —  $2 C_9H_{17}O_3N \cdot Cl + PtCl_4 + 4 H_2O$ . Orange gelbe Nadeln, die bei  $110-112^\circ$  im Krystallwasser schmelzen, wieder fest werden und dann zum zweiten Male bei  $205-206^\circ$  unter Zers. schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (Str., P.).

**Anhydrid, Diäthylaminoessigsäure-äthylbetain, Triäthylbetain**  $C_9H_{17}O_3N = (C_2H_5)_3N-CH_2 \cdot \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ O-CO \end{array}$ . Angaben darüber s. in vorstehendem Artikel.



**Diäthylaminoessigsäuremethylester-jodäthylat**, [Carbomethoxy-methyl]-triäthyl-ammoniumjodid  $C_8H_{19}O_2NI = (C_2H_5)_3NI \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4 g Triäthylamin und 7,9 g Jodessigsäuremethylester bei gewöhnlicher Temp. (WEDEKIND, A. 318, 104). — Monoklin prismatische (FOCK; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 106) Krystalle. F: 138–139° (Zers.).

**Diäthylaminoessigsäureäthylester-hydroxyäthylat**, [Carbäthoxy-methyl]-triäthyl-ammoniumhydroxyd  $C_{10}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Chlorid entsteht aus Triäthylamin und Chloroessigsäureäthylester und kann durch Überführung in das Platinsalz und Zerlegung desselben mit  $H_2S$  gereinigt werden (A. W. HOFMANN, Proc. Royal Soc. London 11, 526; C. r. 54, 253; J. 1862, 333; vgl. BRÜHL, A. 177, 201). Das Jodid entsteht bei der Einw. von überschüssigem Äthyljodid auf Glycinsilber (KRAUT, A. 183, 172) oder aus Diäthylaminoessigsäureäthylester und Äthyljodid (WILLSTÄTTER, B. 35, 600, 606). — Das Chlorid liefert bei der Einw. von Silberoxyd Triäthylbetain (S. 351) und Alkohol (A. W. H.); analog verhält sich das Jodid beim Kochen mit Barytwasser (K.). — Salze. Chlorid. Nadeln, in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich (A. W. H.). —  $C_{10}H_{23}O_3N \cdot I$ . F: 123° bis 125° (W.). —  $C_{10}H_{23}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln. F: 100° (A. W. H.). —  $2 C_{10}H_{23}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Rhomboeder. Schwer löslich in Wasser (A. W. H.).

**Diäthylaminoessigsäurenitril-hydroxyäthylat**, **Diäthylaminoacetonitril-hydroxyäthylat**, **Cyanmethyl-triäthyl-ammoniumhydroxyd**  $C_8H_{19}ON_2 = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot CH_3 \cdot CN$ . B. Das Jodid entsteht aus 8 g Diäthylaminoacetonitril und 14 g Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 80–90° (KLAGES, J. pr. [2] 65, 195). Das Bromid entsteht aus Triäthylamin und Bromacetonitril (v. BRAUN, B. 41, 2119). — Gibt beim Verseifen mit Barytwasser Triäthylbetain (K., MARGOLINSKY, B. 36, 4191). — Salze.  $C_8H_{17}N_2 \cdot Br$ . Hygroskopisch. F: 202° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol (v. B.). —  $C_8H_{17}N_2 \cdot I$ . Krystalle (aus Alkohol). In Wasser und heißem Alkohol leicht löslich; in Äther unlöslich (K.). F: 184° (K., M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_8H_{17}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelber Niederschlag. F: 118–119° (K., M.). —  $C_8H_{17}N_2 \cdot Cl + HgCl + HgCl_2$ . Blätter (aus Alkohol). F: 130–131° (K., M.).

**Propylaminoessigsäure**, **Propylglycin**  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Propylaminsalz entsteht aus 3 Mol.-Gew. Propylamin und 1 Mol.-Gew. Bromessigester in Wasser bei 100–110° (CHANCELL, Bl. [3] 7, 410). — Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. —  $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Hydrochlorid. Blätter (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol. —  $2 C_5H_{11}O_2N + 2 HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangerote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

**Dipropylaminoessigsäure**, **Dipropylglycin**  $C_8H_{17}O_2N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. Bromessigsäure in Alkohol bei 100–110° (CHANCELL, Bl. [3] 9, 234). — Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Hydrochlorid. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_8H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . Gelbe Nadeln. F: 127°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Orange Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Cu(C_8H_{16}O_2N)_2 + H_2O$ . Tafeln.

**Äthylester**  $C_{10}H_{21}O_3N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. Bromessigester (v. BRAUN, B. 40, 3941). — Flüssig. Kp: 204° (geringe Zers.); Kp<sub>15</sub>: 104°. — Gibt mit Bromcyan Bromessigester, Dipropylamid und vielleicht auch N-Propyl-N-cyan-aminoessigester  $C_8H_{17}N(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

**Nitril**, **Dipropylaminoacetonitril**, **Cyanmethyl-dipropyl-amin**  $C_8H_{17}N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. Chloracetonitril in Äther (HENRY, DEWAELE, Bull. Acad. roy. Belgique 1904, 904; H., R. 24, 173). Aus Glykolsäurenitril und Dipropylamin (HENRY, DEWAELE, Bull. Acad. roy. Belgique 1904, 905; C. 1904 II, 1377; H., R. 24, 173). Man gibt zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von Formaldehyd und Natriumdisulfid zunächst Dipropylamin und dann KCN in wenig Wasser (v. BRAUN, B. 40, 3940). — Kp: 200–202° (H., D.; H.); Kp<sub>15</sub>: 89–90° (v. B.). — Gibt mit Bromcyan im geschlossenen Rohr bei 100° Dipropylcyanamid, Bromacetonitril und N-Propyl-N-cyan-aminoacetonitril (v. B.).

**Dipropylaminoessigsäurenitril-jodmethylat**, **Dipropylaminoacetonitril-jodmethylat**, **Methyl-cyanmethyl-dipropyl-ammoniumjodid**  $C_8H_{19}N_2I = (CH_3)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NI \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus Dipropylaminoacetonitril und Methyljodid (v. BRAUN, B. 40, 3940). — Blättchen (aus Äther); erweicht bei 130°, schmilzt bei 150° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Dipropylaminoessigsäure-hydroxypropylat, Tripropyl-carboxymethyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Dipropylaminoessigsäure-propylbetains, Ammoniumbase des Tripropylbetains**  $C_{11}H_{25}O_3N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Die Base bzw. ihr Anhydrid („Tripropylbetain“) entsteht: Bei der Oxydation von Tripropyl-äthylal-ammoniumhydroxyd mit Silberoxyd (STOEBMER, PRALL, *B.* 30, 1512). Beim Behandeln von Tripropyl-[carbäthoxy-methyl]-ammoniumchlorid  $(C_3H_7)_3NCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (s. u.) in Wasser mit Silberoxyd (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 236). — Äußerst hygroskopisch. — Salze  $C_{11}H_{24}O_3N \cdot Ac = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N(Ac) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .  $C_{11}H_{24}O_3N \cdot Cl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). *F.*: 184°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (St., P.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_{11}H_{24}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 116°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr wenig in Äther (St., P.). —  $2 C_{11}H_{24}O_3N \cdot Cl + PtCl_4 + 2 H_2O$ . Orangerote Krystalle, die bei 90–95° im KrySTALLwasser schmelzen, dann wieder fest werden und zum zweiten Mal oberhalb 150° unter Zers. schmelzen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (St., P.).

**Dipropylaminoessigsäuremethylester-jodpropylat, Tripropyl-[carbomethoxy-methyl]-ammoniumjodid**  $C_{11}H_{25}O_3NI = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3NI \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Tripropylamin und Jodessigsäuremethylester (WEDEKIND, *B.* 35, 773). — Rhombische (Fock, *B.* 35, 774) Prismen (aus Wasser). *F.*: 173–174°.

**Dipropylaminoessigsäureäthylester-chlorpropylat, Tripropyl-[carbäthoxy-methyl]-ammoniumchlorid**  $C_{13}H_{29}O_3NCl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3NCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Tripropylamin und 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester bei 100° (CHANCEL, *Bl.* [3] 9, 236). — Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser Tripropylbetain (s. o.). —  $C_{13}H_{29}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelb. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. —  $2 C_{13}H_{29}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangefarbene Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

**Dipropylaminoessigsäurenitril-brompropylat, Dipropylaminoacetonitril-brompropylat, Cyanmethyl-tripropyl-ammoniumbromid**  $C_{11}H_{23}N_2Br = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3NBr \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Tripropylamin und Bromacetonitril (v. BRAUN, *B.* 41, 2119). — Hygroskopische Masse. *F.*: 167° (Zers.). Löslich in Alkohol.

**Diisobutylaminoessigsäurenitril, Diisobutylaminoacetonitril, Cyanmethyl-diisobutyl-amin**  $C_{10}H_{21}N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Diisobutylamin, Formaldehyd, Natriumdisulfit und KCN in wäBr. Lösung analog der Dimethylverbindung (S. 346) (v. BRAUN, *B.* 40, 3941). — Basisch riechendes Öl. *Kp.*: 95–96°. — Gibt mit Bromcyan bei 100° Bromacetonitril und Diisobutylcyanamid (?).

**Methyl-[β-oxy-äthyl]-aminoessigsäure, Methyl-[β-oxy-äthyl]-glycin**  $C_5H_{11}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Sarkosin und Äthylenoxyd in wäBr. Lösung bei 80–90° (E. KNORR, L. KNORR, *A.* 307, 201). — Hygroskopische Nadeln. *F.*: 132–133°. Reagiert neutral. —  $Cu(C_5H_{10}O_3N)_2$ . Ultramarinblaue tafelförmige Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

b) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit Oxoverbindungen hervorgehen.

**Dimolekulares Methylenaminoacetonitril**  $C_6H_8N_4 = (CH_2 : N \cdot CH_2 \cdot CN)_2$  s. Bd. II, S. 89.

**Isopropylidenaminoessigsäure-isopropylidenhydrazid**  $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH : N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Glycinhydrazid und überschüssigem Aceton auf dem Wasserbade (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] 70, 104). — Sehr hygroskopische Nadeln. Schmilzt unscharf bei 79°; zersetzt sich bei 215°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

**Carbylaminoessigsäure, Isocyanessigsäure**  $C_3H_3O_2N = >C : N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *V.* Im Krötengift (CALMELS, *Bl.* [2] 42, 266). — *B.* Aus Bromessigsäure und  $AgCN$  oder aus Glycin mit Chloroform und Kali (CALMELS). — Riecht unangenehm. Verflüchtigt sich langsam im Vakuum. — Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien und auch schon an der Luft in Ameisensäure und Glycin. Das Kaliumsalz entwickelt beim Erwärmen Methylcarbylamin. Sehr giftig.

**[Methyl-acetonyl-methylen]-aminoessigsäure-äthylester, Anhydro-acetylacetone-glycinäthylester**  $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Acetylacetone mit Glycinäthylester (E. FISCHER,

B. 34, 438). — Nadeln (aus Petroläther). F:  $68^\circ$  (korr.). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

c) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit Monocarbon- säuren oder Polycarbonsäuren hervorgehen.

**Formylaminoessigsäure, Formylglycin**  $C_2H_3O_2N = OHC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Glycin mit wasserfreier 98,5%iger Ameisensäure auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, WARBURG, B. 38, 3999). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei  $153-154^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aceton und Essigester, sehr wenig in Äther und Benzol. Schmeckt stark sauer.

**Formylaminoacetylchlorid, Formylglycylchlorid**  $C_2H_3O_2NCl = OHC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus Formylglycin, Acetylchlorid und  $PCl_5$  (MAX, A. 369, 285). — Krystalle (aus Acetylchlorid). Zersetzt sich unter Schäumen gegen  $100^\circ$ . Löslich in heißem Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther.

**Acetylaminooessigsäure, Acetylglycin, Acetursäure**  $C_4H_7O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Acetamid und Chloressigsäure bei  $150^\circ$  (JAZUKOWITSCH, Z. 1868, 79). Durch Eintragen von Brentraubensäure in eine mit Ammoniumcarbonat neutralisierte Glyoxylsäurelösung (ERLENMEYER jun., B. 36, 2526). Beim Kochen von in Äther verteilter Glyoxylchlorid mit Glycinsilber (KRAUT, HARTMANN, A. 188, 105), neben anderen Produkten (CURTIUS, B. 17, 1665). Durch 4-stdg. Kochen von 40 Tln. Glycin mit 60 Tln. Essigsäureanhydrid und 250 Tln. Benzol (C., B. 17, 1664). — Darst. Man erwärmt unter Umschütteln 1 Mol.-Gew. reines, gepulvertes, trocknes Glycin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. reinem Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$ , bis die Masse unter Aufschäumen breiig wird, kühlt rasch ab, löst in wenig Wasser, leitet, falls die Lösung braunrot ist, Chlor bis zur Gelbfärbung ein und läßt kristallisieren (RADENHAUSEN, J. pr. [2] 52, 437). — Lange spießförmige Krystalle (aus Wasser). F:  $206^\circ$  (C.). 100 Tle. Wasser von  $15^\circ$  lösen 2,7 Tle. (C.). Ziemlich löslich in kaltem, absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol, sehr wenig löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig (C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $2,3 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 190). Gibt mit konz. Salzsäure und Schwefelsäure in der Kälte sehr unbeständige Verbindungen, mit Basen meist beständige Salze (C.). — Zerfällt beim Kochen mit wäßr. Alkalien oder Säuren in Glycin und Essigsäure (C.). Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure in der Kälte 1 Mol.  $N_2O$  (FRANCHIMONT, R. 6, 141). Acetursäure gibt mit Eisenchlorid eine Rotfärbung, mit Phenol und unterchlorigsauren Salzen eine Blaufärbung (C.).

$NH_4C_4H_7O_4N + H_2O$ . Nadeln oder große schmale Tafeln. Verliert beim Kochen mit Wasser oder Alkohol alles Ammoniak. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol (C., B. 17, 1669). —  $Cu(C_4H_7O_4N)_2 + 4 H_2O$  (LEY, B. 42, 368). Himmelsblaue Nadeln oder Prismen. Wird etwas oberhalb  $120^\circ$  wasserfrei (C.). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem absol. Alkohol (C.). Leitfähigkeit:  $L = AgC_4H_7O_4N_2$ . Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (C.). —  $Ba(C_4H_7O_4N)_2 + 5 H_2O$ . Bleibt beim Verdunsten der wäßr. Lösung gallertartig zurück; überschichtet man es dann mit verd. Alkohol, so kristallisiert es nach längerer Zeit in Nadeln. Verliert zwischen  $90^\circ$  und  $205^\circ$  nur einen Teil seines Krystallwassers, schmilzt gegen  $200^\circ$  und zersetzt sich bei  $250-280^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol (C.). —  $TiCl_4H_7O_4N_2 + 2 (?) H_2O$ . Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser (C.).

**Methylester**  $C_4H_7O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Darst. Aus dem Silbersalz des N-Acetyl-glycins und Methyljodid in Äther (CURTIUS, B. 17, 1672). — Tafeln (aus Äther). F:  $58,5^\circ$ .  $K_{P_{25}}$ :  $254^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in kochendem Äther. Verbindet sich nicht mit Säuren.

**Äthylester**  $C_4H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz des N-Acetyl-glycins und Äthyljodid (CURTIUS, B. 17, 1672). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung in die absolut-alkoh. Lösung von N-Acetyl-glycin (C.; RADENHAUSEN, J. pr. [2] 52, 438). — Lange, rechtwinklige, hygroskopische Tafeln (aus Äther). F:  $48^\circ$  (C.). Der völlig reine Ester siedet unter 712 mm Druck unzersetzt bei  $260^\circ$  (C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (C.; R.). Schmeckt bitter (vgl. R., J. pr. [3] 52, 439). — Zerfällt durch Einw. von Chlorwasserstoff auf die alkoh. Lösung oberhalb  $40^\circ$  in Essigsäureäthylester und salzsauren Glycinäthylester (C.; R.). Gibt mit Chlor in wäßr.-alkal. Lösung Acetylglykolsäure-äthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (C.). Mit Hydrazinhydrat entstehen Acetursäurehydrazid  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$  und Diacetylhydrazin  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  (R.).

**Chloracetyl-aminooessigsäure-äthylester, Chloracetyl-glycin-äthylester**  $C_4H_7O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus salzsaurem Glycinäthylester und Chloressigester in wäßr.-alkal. Lösung (DIELS, HEINTZEL, B. 38, 304). Man leitet in eine

Suspension von 1,7 g Diazoacetyl-glycinäthylester  $N_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3642) in 100 ccm absol. Äther trocknen Chlorwasserstoff ein (CURTIUS, DARAPSKY, B. 39, 1378). — Rechteckige Tafeln (aus Essigester + Petroläther) (DIE., H.); Nadeln (aus siedendem Ligroin) (C., DA.). F: 62–63° (DIE., H.; C., DA.). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, schwerer in Chloroform, Benzol, kaum in Petroläther (DIE., H.).

Dijodacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Dijodacetyl-glycin-äthylester  $C_6H_5O_2NI_2 = CHI_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1,7 g Diazoacetyl-glycinäthylester (Syst. No. 3642) in 100 ccm absol. Äther durch 2,5 g Jod (C., DA., B. 39, 1376). — Krystalle (aus wenig warmem Alkohol). Schmilzt bei 127–128° zu einer braunroten Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform.

Acetyl-aminoessigsäurechlorid, Acetyl-glycylchlorid, Acetursäurechlorid  $C_2H_5O_2NCl = CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus Acetursäure, Acetylchlorid und  $PCl_5$  (MAX, A. 369, 286). — Tafeln (aus Acetylchlorid). Zersetzt sich zwischen 115° und 118°. Leicht löslich in Benzol, löslich in absol. Alkohol und Chloroform.

Acetyl-aminoessigsäureamid, Acetyl-glycinamid, Acetursäureamid  $C_4H_8O_2N_2 = CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Acetursäureäthylester und wäßr. Ammoniak (CURTIUS, B. 17, 1674). — Große Tafeln (aus Wasser). F: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von  $NH_3$ .

Chloracetyl-diglycinamid  $C_6H_{11}O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Diglycinamid und Chloracetylchlorid in Gegenwart von  $NaHCO_3$  (BERGELL, FEIGL, H. 54, 278). — Dünne Prismen (aus Alkohol). F: 174°. Schwer löslich in Aceton, Chloroform, kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol. Liefert bei der Einw.

von 25%igem Ammoniak die Verbindung 
$$\begin{array}{c} H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \end{array} NH$$
 (Syst. No. 3889).

Acetyl-aminoessigsäurehydrazid, Acetyl-glycinhydrazid, Acetursäurehydrazid, Aceturylhydrazin  $C_4H_8O_2N_2 = CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben Diaceturylhydrazin (s. u.) bei kurzem Stehen von 1 Mol.-Gew. reinem Acetursäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat; man schüttelt das Produkt mit Alkohol aus, wobei nur Acetursäurehydrazid gelöst wird (RADENHAUSEN, J. pr. [2] 52, 442). — Lange Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 115°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Salpetrige Säure erzeugt Acetursäureazid, das schon im Exsiccator in  $N_2$  und Acetaminomethyl-carbonimid  $CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO$  (Bd. III, S. 36) zerfällt.

Acetursäure-acetylhydrazid, N-Acetyl-N'-aceturyl-hydrazin  $C_6H_{11}O_3N_2 = CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2$ . B. Aus Glycinhydrazid und überschüssigem Acetanhydrid (CURTIUS, LEVY, J. pr. [2] 70, 105). — Nadeln (aus heißem Aceton). F: 183,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, schwer in siedendem Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

N,N'-Diaceturyl-hydrazin  $C_6H_{11}O_4N_2 = CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2$ . B. Entsteht neben Aceturylhydrazin (s. o.) aus Acetursäureäthylester und Hydrazinhydrat (RADENHAUSEN, J. pr. [2] 52, 443). — Krystallpulver. F: 250° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Methyl-acetyl-aminoessigsäure, Methyl-acetyl-glycin, N-Methyl-acetursäure  $C_5H_9O_2N = CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 6-stdg. Kochen von 4 g Sarkosin mit 6 g Essigsäureanhydrid und 25 g Benzol (PAULMANN, C. 1895 I, 327). — Krystalle. F: 134–135°. Leicht löslich in Wasser. —  $Cu(C_5H_9O_2N)_2 + H_2O$ . Wird aus der konz. wäßr. Lösung durch Alkohol als blaugrünes Pulver gefällt. —  $AgC_5H_9O_2N$ . Nadeln.

[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-aminoessigsäure, [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycin  $C_5H_9O_2NBr = CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Glycin und d- $\alpha$ -Brom-propionylchlorid in doppelt-normaler Natronlauge (E. FISCHER, B. 41, 851). — Nadeln (aus Toluol); Prismen (aus Wasser und Essigester). F: 122–123° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Essigester, schwerer in Äther, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$ : +38,3° (in Wasser; 0,3589 g in 3,5457 g Lösung).

[l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-aminoessigsäure, [l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycin  $C_5H_9O_2NBr = CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Glycin und l- $\alpha$ -Brom-propionylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, B. 40, 507). Durch Verseifen des [l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycinäthylesters (s. S. 356) (E. F., WARBURG, A. 340, 165). — Sternförmig verwachsene Prismen (aus 10 Tln. warmem Essigester + Petroläther). F: 120° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Essigester, ziemlich schwer in heißem Äther.  $[\alpha]_D^{25}$ : –35,27° (in Wasser; 0,3212 g Substanz in 3,9608 g Lösung);  $[\alpha]_D^{25}$ : –46,6° (in Alkohol; 0,3181 g Substanz in 3,1070 g Lösung). — Gibt mit Wasser und Silbercarbonat aktives Lactylglycin  $CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , das bei der Hydrolyse l-Milchsäure gibt. —  $AgC_5H_9O_2NBr$ . Nadelchen.

[dl- $\alpha$ -Brom-propionyl]-aminoessigsäure, [dl- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycin  $C_5H_9O_2NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Glycin und  $\alpha$ -Brom-propionylbromid (E. FISCHER, AXHAUSEN, A. 340, 128). Aus [dl- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycinäthylester durch Verseifen mit verd. Alkali (E. FISCHER, AXHAUSEN, A. 340, 130). — Blättchen (aus heißem Chloroform). Sintert gegen  $100^\circ$ ; F:  $104^\circ$  (korr.) (E. F., A.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr wenig in kaltem Chloroform, fast unlöslich in Petroläther (E. F., A.). — Gibt mit Silbercarbonat und Wasser dl-Lactylglycin (E. FISCHER, B. 40, 493).

[ $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-propionyl]-aminoessigsäure, [ $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-propionyl]-glycin  $C_5H_8O_2NBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Glycin und  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom-propionylchlorid in alkal. Lösung bei  $0^\circ$  (E. FISCHER, B. 37, 2509). — Nadeln oder Prismen (aus Äther + Petroläther). F:  $147$ – $148^\circ$  (korr.). Zersetzt sich gegen  $170^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Wird durch Alkali, Alkalicarbonat oder  $NH_3$  schon in kalter wäßr. Lösung unter HBr-Abspaltung angegriffen. Beim Kochen mit Silbernitratlösung erfolgt Abscheidung von AgBr.

[l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-aminoessigsäure-äthylester, [l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycin-äthylester  $C_7H_{13}O_2NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Glycinäthylester und l- $\alpha$ -Brom-propionsäurechlorid (E. FISCHER, WARBURG, A. 340, 166). — F:  $50$ – $52^\circ$ .

[dl- $\alpha$ -Brom-propionyl]-aminoessigsäure-äthylester, [dl- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycin-äthylester  $C_7H_{13}O_2NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Glycinäthylester und  $\alpha$ -Brom-propionylbromid in äther. Lösung (E. FISCHER, AXHAUSEN, A. 340, 129). — Nadeln (aus heißem Ligroin). Sintert bei  $53^\circ$ , schmilzt bei  $55,5^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in kaltem Wasser, sehr wenig in Petroläther.

[ $\alpha$ -Brom-butyryl]-aminoessigsäure, [ $\alpha$ -Brom-butyryl]-glycin  $C_6H_{11}O_2NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Glycin und  $\alpha$ -Brom-butyrylchlorid (E. FISCHER, RASKE, A. 340, 181). — F:  $101$ – $105^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Wasser und Äther, fast unlöslich in Petroläther.

[d- $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-aminoessigsäure, [d- $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-glycin  $C_7H_{13}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Chlorid der rechtsdrehenden  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure und Glycin in doppeltnormaler Natronlauge (E. FISCHER, SCHEIBLER, B. 41, 2898). — Prismen (aus Wasser). F:  $119$ – $120^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.  $[a]_D^{25} = +47,5^\circ$  (in absol. Alkohol; 0,1608 g Substanz in 1,5860 g Lösung). — Gibt in Wasser mit Silberoxyd aktives [ $\alpha$ -Oxy-isovaleryl]-glycin  $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Liefert mit flüssigem Ammoniak in geschlossenem Rohr bei  $25^\circ$  [d-Valyl]-glycin (S. 428) (E. F., SCH., A. 363, 163).

[dl- $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-aminoessigsäure, [dl- $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-glycin  $C_7H_{13}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus inaktivem  $\alpha$ -Brom-isovalerylchlorid und Glycin in Natronlauge (E. FISCHER, SCHENKEL, A. 354, 13). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei  $136^\circ$ ; F:  $139$ – $141^\circ$  (korr.) (Gasentw.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Essigester und Aceton, löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit  $25\%$ igem Ammoniak bei  $100^\circ$  dl-Valyl-glycin neben anderen Produkten.

[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-aminoessigsäure, [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycin  $C_8H_{15}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 1,5 Mol.-Gew. Glycin und 1 Mol.-Gew. d- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, B. 39, 2910). — Vierseitige, an einer Ecke abgeschnittene Blättchen (aus 12 Tln. kochendem Wasser), sternförmig gruppierte Spieße (aus Alkohol). F:  $85$ – $86^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester und Äther, schwer in Chloroform, Benzol und Petroläther.  $[a]_D^{25} = +62,0^\circ$  (in Alkohol; 0,3602 g Substanz in 3,9113 g Lösung).

[dl- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-aminoessigsäure, [dl- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycin  $C_8H_{15}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Glycin in n-Natronlauge und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid (E. FISCHER, BRUNNER, A. 340, 142), oder dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylbromid (E. F., GLUUD, A. 369, 250). — Nadeln (aus 15 Tln. heißem Wasser). F:  $135^\circ$  (korr.) (E. F., B.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Äther, sehr wenig in Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther (E. F., B.). — Gibt mit wäßr. Methylamin [ $\alpha$ -Methylamino-isocapronyl]-glycin, mit wäßr. Dimethylamin [ $\alpha$ -Dimethylamino-isocapronyl]-glycin, mit alkoh. Trimethylamin bei  $100^\circ$  oder mit Pyridin und Wasser auf dem Wasserbade [ $\alpha$ -Oxy-isocapronyl]-glycin (E. F., G., A. 369, 273).

Methyl-[dl- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-aminoessigsäure, [dl- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-sarkosin  $C_9H_{17}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Sarkosin und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylbromid in n-Natronlauge (E. FISCHER, GLUUD, A. 369, 272). —

Nadeln oder Prismen (aus hochsiedendem Ligroin). Schmilzt unscharf gegen 90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in Petroläther.

[akt.- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionyl]-aminoessigsäure, [akt.- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionyl]-glycin  $C_8H_{14}O_5NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus aktivem  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionylchlorid (Bd. II, S. 332) und Glycin in n-Natronlauge (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, B. 42, 3402). — Nadelchen (aus Wasser). Beginnt bei 85° zu sintern, ist bei 91–92° (korr.) geschmolzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Aceton, löslich in Wasser, Benzol, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} + 64,42^\circ$  (in absol. Alkohol; 0,1890 g Substanz in 4,2550 g Lösung). — Gibt mit  $NH_3$  [d-Isoleucyl]-glycin  $C_8H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

[Diäthylbromacetyl]-aminoessigsäure-äthylester, [Diäthylbromacetyl]-glycin-äthylester  $C_{10}H_{18}O_5NBr = (C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Diäthylbromessigsäurechlorid und salzsaurem Glycinäthylester in n-Natronlauge (ROSENMUND, B. 42, 4478). — Krystalle (aus Petroläther). F: 35–36°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Gibt mit methylalkoholischem Ammoniak bei 40–50° [Diäthylbromacetyl]-glycinamid.

[Diäthylbromacetyl]-aminoessigsäure-amid, [Diäthylbromacetyl]-glycin-amid  $C_8H_{15}O_5N_2Br = (C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [Diäthylbromacetyl]-aminoessigsäure-äthylester mit methylalkoholischem Ammoniak bei 40–50° (R., B. 42, 4479). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 109–110°. — Gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak oder Pyridin auf 100–105° zwei stereoisomere [ $\alpha$ -Äthyl-crotonyl]-glycinamide  $CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (s. u.).

Laurylaminoessigsäure, Laurylglycin  $C_{14}H_{27}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem durch Einw. von Thionylchlorid auf Laurinsäure erhaltenen rohen Laurylchlorid in äther. Lösung und Glycin, gelöst in n-Natronlauge (BONDI, Bio. Z. 17, 546). — Krystallinische Masse. F: 117,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in warmem Chloroform, Aceton, Essigester; schwer löslich in Äther; unlöslich in Petroläther. —  $NaC_{14}H_{25}O_3N$ . Lange Nadeln.

Palmitylaminoessigsäure, Palmitylglycin  $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Palmitinsäurechlorid und Glycin in Natronlauge (BONDI, FRANKL, Bio. Z. 17, 552). — Krystalle (aus Aceton). F: 121° (unscharf). Unlöslich in Wasser und Petroläther, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol, Chloroform, Aceton, Äther; leicht löslich in Alkohol.

[ $\alpha$ -Äthyl-crotonyl]-aminoessigsäure-amid, [ $\alpha$ -Äthyl-crotonyl]-glycin-amid vom Schmelzpunkt 122°  $C_8H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [Diäthylbromacetyl]-glycin-amid  $(C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak oder Pyridin auf 100–105°, neben einem Stereoisomeren (s. u.) (ROSENMUND, B. 42, 4480). — Prismen. F: 122°. — Lagert Brom an.

[ $\alpha$ -Äthyl-crotonyl]-aminoessigsäure-amid, [ $\alpha$ -Äthyl-crotonyl]-glycin-amid vom Schmelzpunkt 87–88°  $C_8H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Siehe oben beim Stereoisomeren. — Krystalle. F: 87–88° (R., B. 42, 4480).

Oxamidssäure-N-essigsäure, N-Carboxymethyl-oxamidssäure  $C_4H_5O_5N = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Oxalsäure-äthylester-chlorid  $ClOC \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit 1 Mol.-Gew. trockenem salzsaurem Glycinäthylester in Benzol entsteht der Diäthylester, welcher mit Kalk und Wasser verseift werden kann (KEPP, UNGER, B. 30, 583; KRAEMER, B. 39, 4386). Aus N-Carboxymethyl-oxamid  $H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  durch Baryt (KEPP, UNGER, B. 30, 582). Aus Glycylglycin durch Oxydation mit Calciumpermanganat (POLLACK, B. Ph. P. 7, 18). — Das Calciumsalz gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° in geschlossenem Rohr oder beim Kochen mit Kalkmilch Oxalsäure und Glycin (Kr.). Gibt keine Biuretreaktion (P., B. Ph. P. 7, 17). —  $Ag_2C_4H_5O_5N$ . Niederschlag (KEPP, UNGER). —  $CaC_4H_5O_5N + 4H_2O$ . Tafeln und Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in organischen Solvenzien (P.).

Oxamid-N-essigsäure, N-Carboxymethyl-oxamid  $C_4H_5O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Oxamäthan  $H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und aminoessigsäurem Kalium in wäßr. Lösung (KEPP, UNGER, B. 30, 581). — Farblose Nadeln. Bräunt sich bei 214°; schmilzt unter Zers. bei 224–228°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, sonst nahezu unlöslich. — Wird schon in der Kälte von  $Ba(OH)_2$  in N-Carboxymethyl-oxamidssäure (s. o.)

übergeführt. —  $KC_4H_4O_4N_2 + 2H_2O$ . Spieße. —  $AgC_4H_4O_4N_2$ . Weißer lichtbeständiger Niederschlag.

**Oxalyl-bis-aminoessigsäure, Oxalyl diglycin, Oxamid-N,N'-diessigsäure, N,N'-Bis-[carboxymethyl]-oxamid**  $C_4H_4O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man versetzt 2 g Glycin, gelöst in Kalilauge (1,6 g KOH + 18 ccm Wasser), mit 2 g Oxalester unter Kühlung und säuert dann mit verd. Schwefelsäure an (KEMP, UNGER, *B.* 30, 579). — Nadeln. Schmilzt beim raschen Erhitzen unter Zers. bei 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol usw. —  $Ag_2C_4H_4O_4N_2$ . Käsiges Niederschlag.

**Oxalyl-bis-[aminoessigsäure-methylester], Oxamid-N,N'-bis-essigsäure-methylester**  $C_6H_{12}O_6N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz der Oxalyl-bis-aminoessigsäure und Methyljodid in Methylalkohol (KEMP, UNGER, *B.* 30, 581). — Blättchen. *F.*: 138–140°.

**Oxamidsäure-N-essigsäure-diäthylester**  $C_6H_{12}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus trockenem salzsaurem Glycinäthylester, verteilt in Benzol, und Oxalsäure-äthylester-chlorid (KEMP, UNGER, *B.* 30, 583). — Flüssig. *Kp.*: 197–198°. *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,183.

**Monoäthylester der Oxalyl-bis-aminoessigsäure, Oxamid-N,N'-diessigsäure-monoäthylester**  $C_5H_{10}O_5N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 0,9 g Glycin, gelöst in 0,5 g KOH und 2–3 ccm Wasser, mit 2,4 g Oxamidsäure-N-essigsäure-diäthylester; man fällt die filtrierte Lösung durch verd. Salzsäure (K., U., *B.* 30, 583). — *F.*: 164–165°.

**Cyanacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Cyanacetyl-glycin-äthylester, Cyanacetursäure-äthylester**  $C_7H_{12}O_5N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester und Cyanessigester in wäbr.-alkal. Lösung (DIELS, HEINTZEL, *B.* 38, 304). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). *F.*: 100–101°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwer in Äther, Petroläther.

**Fumaryl-bis-aminoessigsäure, Fumaryl diglycin**  $C_6H_8O_6N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit Natronlauge (E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* 37, 4594). — Blättchen. *F.*: 290° (korr.) (Zers.). Löslich in ca. 60 Tln. heißem und ca. 1200 Tln. kaltem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit wäbr. Ammoniak (*D.*: 0,91) und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Barytwasser inaktives Asparagylglycin  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 372).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{20}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Fumarsäurechlorid und Glycinäthylester in Äther (E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* 37, 4594). — Nadeln (aus heißem Wasser). *F.*: 211° (korr.). Löslich in ca. 75 Tln. heißem und ca. 1000 Tln. kaltem Wasser.

d) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit Kohlensäure hervorgehen.

**Carboxyaminoessigsäure, Glycin-N-carbonsäure, „Carbaminoessigsäure“**  $C_2H_3O_4N = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Calciumsalz entsteht beim Schütteln einer mit  $CO_2$  gesättigten wäbr. Lösung von Glycin mit Kalkmilch (SIEGFRIED, *H.* 44, 90). Das Bariumsalz entsteht beim Einleiten von  $CO_2$  in eine Lösung von Glycin in Barytwasser bei 0° (S., *B.* 39, 398);

beim Eintragen von Glycincarbonsäureanhydrid  $\begin{matrix} HN \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \\ OC \text{---} O \end{matrix}$  (Syst. No. 4298) bei 0° in

die berechnete Menge Barytwasser (LEUCHS, *B.* 39, 860). — In freiem Zustande nicht bekannt (vgl. L., *B.* 39, 858). —  $CaC_2H_3O_4N$  (bei 100°). Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Spaltet beim Erwärmen mit Wasser  $CaCO_3$  ab (S., *H.* 44, 90). —  $BaC_2H_3O_4N$ . Nadeln oder Prismen. Enthält nach SIEGFRIED (*B.* 39, 398), bei 80–85° getrocknet, kein Wasser, nach LEUCHS  $1H_2O$ , das über  $P_2O_5$  bei 105° unter 12 mm Druck abgegeben wird. Schwer löslich in Wasser; die Lösung reagiert stark alkalisch (L.). Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser und etwas Ammoniumcarbonat in  $BaCO_3$  und Glycin (S., *B.* 39, 898).

**Carbomethoxy-aminoessigsäure, Carbomethoxy-glycin, Urethylan-N-essigsäure**  $C_4H_7O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Carbomethoxy-glycinäthylester (S. 361) durch 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge (LEUCHS, *B.* 39, 859). — Nadeln (aus Äther). *F.*: 95–96° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Chloroform, sehr wenig in Petroläther.

**Carbäthoxy-aminoessigsäure, Carbäthoxy-glycin, Urethan-N-essigsäure**  $C_5H_9O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man stellt aus salzsaurem Glycinester, Chlorameisensäureäthylester und Soda oder Natronlauge den Ester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot$

$C_2H_2$  (S. 361) dar und verseift diesen durch Eindampfen mit konz. Salzsäure (HANTZSCH, METCALF, B. 29, 1682) oder Behandlung mit Normalnatronlauge in der Kälte (E. FISCHER, OTTO, B. 36, 2108). Aus Glycin und Chlorameisensäureäthylester (E. F., O.). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 67–69° (H., M.), 75° (korr.) (E. F., O.). Leicht löslich außer in Petroläther (E. F., O.), Benzol, Ligroin (H., M.). — Beständig gegen Säuren (H., M.). Liefert in neutraler Lösung mit Silbernitrat Bleiacetat und Mercuronitrat krystallinische Niederschläge; löst in der Wärme reichliche Mengen von Kupferoxyd mit blauer Farbe (E. F., O.).

Ureidoessigsäure, Carbaminyl-glycin, N-Carboxymethyl-harnstoff, Carbamid-N-essigsäure, Hydantoinssäure  $C_2H_2O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Hydantoin (Syst. No. 3587) (BAEYER, A. 180, 160), Allantoin (Syst. No. 3774) (B., A.

180, 163) oder von Glykoluril  $OC \begin{matrix} \diagup NH \cdot CH \cdot NH \diagdown \\ \diagdown NH \cdot CH \cdot NH \diagup \end{matrix} CO$  (RHEINECK, A. 184, 222) mit Barytwasser. Beim Erhitzen von Glycin mit Harnstoff für sich auf 120–125° (HEINTZ, A. 133, 70; GRIESS, B. 2, 106). Beim Kochen von Glycin und Harnstoff in wäbr. Lösung (LIPPICH, B. 41, 2980). Beim Kochen von Glycin mit überschüssigem Harnstoff und überschüssigem Barytwasser (BAUMANN, HOPPE, B. 7, 37; L., B. 41, 2958). Aus schwefelsaurem Glycin und Kaliumcyanat-Lösung in der Wärme (J. WISLIENUS, A. 165, 103). Durch Erwärmen von Glycin mit Kaliumcyanat-Lösung und Ansäuern mit Salzsäure (ANDREASCH, M. 23, 810). Beim Erwärmen des aus Malonamid und Brom erhaltenen Produktes mit Kalilauge (WEIDEL, ROITHNER, M. 17, 188). — Monoklin prismatisch (RAMMELSBERG, A. 186, 280; vgl. GROTH, Ch. Kr. 3, 552). Schmilzt unter Schäumen bei 171–173° (KORNDÖRFER, Ar. 242, 628), in geschlossener Capillare bei 163° (L., B. 41, 2959). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, sehr leicht bei Siedehitze; nur spurenweise löslich in Äther (GRIESS). 1 Tl. löst sich in 32 Tln. Wasser von 20° und in ca. 200 Tln. 96%igem Alkohol (L., B. 41, 2959). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 308,9 Cal., bei konstantem Druck: 308,4 Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 103). — Zerfällt beim Erhitzen mit rauch. Jodwasserstoffsäure auf 160–170° in Glycin,  $CO_2$  und  $NH_3$  (MENSCHUTKIN, A. 153, 105). Liefert beim Eindampfen mit 25%iger Salzsäure Hydantoin (A.). Gibt mit wäbr.  $FeCl_3$  in der Kälte keine, beim Erwärmen eine rote Färbung (L., B. 41, 2959).

Salze.  $NH_4C_2H_2O_2N_2 + H_2O$ . Nadeln (aus 60%igem Alkohol) (HERZOG, A. 186, 283; LIPPICH, B. 41, 2981). —  $NaC_2H_2O_2N_2 + H_2O$ . Äußerst leicht lösliche Nadeln (HER.). —  $KC_2H_2O_2N_2$ . Sechseckige Säulen und Rhomboeder (RHEINECK, A. 184, 224; HER.). —  $Cu(C_2H_2O_2N_2)_2 + H_2O$ . Grüne Lamellen (L., B. 41, 2960). —  $AgC_2H_2O_2N_2$ . Rechteckige Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (RH.; HER.; L., B. 41, 2959). —  $Ba(C_2H_2O_2N_2)_2 + 2H_2O$  (bei 110°). Wird bei wiederholtem Eindampfen im Vakuum in zerfließlichen Nadeln erhalten (L., B. 41, 2959). Wird durch Alkohol aus der konz. wäbr. Lösung in Form von hygroskopischen Flocken gefällt, aus der verd. Lösung als Sirup, der beim Rühren mit Alkohol fest wird (BAEYER, A. 180, 160; HER.; L.). — Quecksilbersalz. Prismen (aus Wasser) (L., B. 41, 2959). —  $Pb(C_2H_2O_2N_2)_2 + H_2O$ . Zu Warzen vereinigte Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in 90%igem Alkohol (HER.).

$\omega$ -Äthyl-ureidoessigsäure,  $\omega$ -Äthyl-hydantoinssäure, N-Carboxymethyl-N'-äthyl-harnstoff  $C_4H_6O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Äthylhydantoin und Bariumhydroxyd (BAILEY, RANDOLPH, B. 41, 2499). — F: 132° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther, Benzol und Chloroform.

Carbamid-N,N'-diessigsäure, N,N'-Bis-[carboxymethyl]-harnstoff, Carbonyldi-glycin  $C_4H_6O_2N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von siedendem Wasser auf [Carbäthoxy-methyl]-isocyanat  $OC:N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 365) (MOREL, C. r. 143, 119). — Krystalle (aus Wasser). F: 166–168°. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. Bildet gut krystallisierende Salze.

Guanidinoessigsäure, Carboxymethyl-guanidin, Guanyl-glycin, Glykocyamin  $C_4H_6O_2N_2 = HN \cdot C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Eine wäbr., mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von Cyanamid und Glycin bleibt einige Tage stehen (STROCKER, C. r. 52, 1212; J. 1861, 530). Beim Erhitzen von Glycin mit kohlensaurem Guanidin (NANOI, SIEBER, J. pr. [2] 17, 477). Aus Monochloressigsäure und einer wäbr. Guanidinlösung bei 2-stdg. Erwärmen auf 60° oder bei 12–15-stdg. Erwärmen auf 37° (RAMSAY, B. 41, 4387). Aus einer Lösung von 12,2 g jodwasserstoffsäurem S-Methyl-isothioharnstoff und 3,2 g KOH in Wasser und 5 g Glycin (WHEELER, MERRIAM, Am. 29, 491). Aus der Verbindung  $C_4H_6O_2N_2$  (Bd. III, S. 91) durch Kochen mit konz. Salzsäure (SÖLL, STUTZER, B. 42, 4540). — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (KORNDÖRFER, Ar. 242, 621; NICOLA, C. 1902 II, 296; WHEELER, MERRIAM, Am. 29, 491). 1 Tl. löst sich bei 14,5° in 227 Tln. (NANOI, SIEBER, J. pr. [2] 17, 479; vgl. K., Ar. 242, 625), 218 Tln. (RAMSAY, B. 41, 4388), bei 15° in 280–283 Tln. Wasser (NL.); löslicher in heißem Wasser (STROCKER, C. r. 52, 1212; J. 1861, 530; NL., SIE.); fast unlöslich in Alkohol und Äther (NL.; vgl. auch



STR.; NR., STR.). Hydrolyse des Hydrochlorids: WOOD, Soc. 63, 576. — Wird durch lange fortgesetztes Kochen mit verd. Salzsäure in Glykocyamidin  $HN:C \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3587) übergeführt (JAFFÉ, H. 48, 438). Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen auf 140° bis 170° (STROCKER; NICOLA; KORNDÖRFER) oder bei der Einw. von rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 130–140° Glykocyamidin (K.). Wird durch Kochen mit Barytwasser in Glycin, Hydantoinensäure,  $NH_3$  und  $CO_2$  gespalten (K.). Die wäßr. Lösung gibt mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid Niederschläge (Nr.). Gibt mit Silbernitrat erst auf Zusatz von Natronlauge einen im Überschuß von Natronlauge löslichen Niederschlag (Nr.). — Wird im Organismus des Kaninchens in Kreatin übergeführt (JAFFÉ, H. 48, 440; DÖRNER, H. 52, 225; vgl. CZERNICKI, H. 44, 302).

$Cu(C_2H_4O_2N_3)_2$ . Hellblauer Niederschlag (STR.). —  $Cu(C_2H_4O_2N_3)_2 + H_2O$ . Hellblauer Niederschlag. Wird bei 150–160° noch nicht wasserfrei (K.).

$C_2H_4O_2N_3 + HCl$ . Rhombenförmige Prismen (STR.). F: 191° (K.). Leicht löslich in Wasser (J.; Nr.) und Alkohol (J.). — Acetat. Nadeln und dünne Prismen. Unlöslich in kalter konz. Essigsäure, leicht löslich in Wasser; spaltet in wäßr. Lösung leicht die freie Base ab (J.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $2 C_2H_4O_2N_3 + HCl + AuCl_3$ . Krystalle. F: 173° (K.). —  $2 C_2H_4O_2N_3 + 2 HCl + PtCl_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Wird bei 100° wasserfrei (STR.). —  $2 C_2H_4O_2N_3 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$ . Prismen. Zersetzt sich bei 198–200° (K.).

Glykocyamidin  $C_2H_4ON_3 = HN:C \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$  und seine N-Substitutionsprodukte s.

Syst. No. 3587.

Eine Verbindung  $C_2H_4O_2N_3$ , die vielleicht als dimolekulare Guanidinoessigsäure aufzufassen ist, s. Bd. III, S. 91.

$\omega$ -Methyl-guanidinoessigsäure, N-Methyl-N'-carboxymethyl-guanidin, [Methylaminoiminomethyl]-glycin, Methylglykocyamin  $C_3H_6O_2N_3 = CH_3 \cdot N:C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  bzw.  $CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Zers. des jodwasserstoffsäuren Methylglykocyamins  $CH_3 \cdot N:C \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3587) mit Silberoxyd und Ein-

dampfen der durch  $H_2S$  von Silber befreiten Lösung (KORNDÖRFER, Ar. 242, 638). — Krystallpulver (aus Wasser + Aceton). Schwärzt sich bei 200°, schmilzt gegen 220° unter Zers. — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in salzsaures Methylglykocyamidin über. Wird durch Kochen mit Barytwasser in Ammoniak, Methylamin, Glycin und Hydantoinensäure gespalten.

Thioureidoessigsäure, Thiocarbaminyl-glycin, N-Carboxymethyl-thioharnstoff, Thiohydantoinensäure  $C_2H_4O_2N_2S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Thiohydantoin und Barythydrat auf dem Wasserbade (KLASON, Ch. Z. 14 Rep., 200; C. 1890 II, 344). — Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Mit  $HgO$  entsteht Hydantoinensäure.

Isothioureidoessigsäure, Pseudothiohydantoinensäure  $C_2H_4O_2N_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. Bd. III, S. 251.

Dithiocarbäthoxy-aminoessigsäure, Dithiocarbäthoxy-glycin, Dithiourethan-N-essigsäure  $C_2H_4O_2NS_2 = C_2H_4 \cdot S_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt 1 Mol.-Gew. salzsaures Glycin mit 3 Mol.-Gew. wäßr. Kalilauge und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff um und schüttelt die erhaltene wäßr. Lösung des Dikaliumsalzes der Dithiocarbamidsäure-N-essigsäure mit 1 Mol.-Gew. Äthylbromid (KÖRNER, B. 41, 1902). — Weiße Prismen (aus Wasser). F: 123–124°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; die gesättigte Lösung in Wasser von 25° ist 0,0816-n.

Dithiokohlensäure-[carboxymethyl]-ester-[carboxymethyl]-amid, N-[Carboxymethyl]-dithiocarbamidsäure-[carboxymethyl]-ester  $C_2H_4O_2NS_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man schüttelt 1 Mol.-Gew. salzsaures Glycin mit 3 Mol.-Gew. wäßr. Kalilauge und 1 Mol.-Gew.  $CS_2$  und setzt die erhaltene Lösung des Dikaliumsalzes der Dithiocarbamidsäure-N-essigsäure mit chloressigsaurem Kalium um (K., B. 41, 1903). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 80° und ist bei ca. 120° völlig geschmolzen. Leicht löslich in Äther und Alkohol; die gesättigte Lösung in Wasser von 25° ist 0,05-n. — Geht oberhalb 100° oder bei längerem Stehen über konz. Schwefelsäure oder beim Umkrystallisieren aus absol. Alkohol in Rhodaninessigsäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \cdot CS \\ \cdot OC \cdot CH_2 \end{smallmatrix} S$  (Syst. No. 4298) über.

Dithiocarbäthoxy-aminoessigsäure-methylester, Dithiocarbäthoxy-glycin-methylester, Dithiourethan-N-essigsäuremethylester  $C_3H_{11}O_2NS_2 = C_2H_4 \cdot S_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot$

$\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoh. Lösung der Di-thiocarbäthoxy-aminoessigsäure (KÖRNER, *B.* 41, 1902). — Krystalle. *F.*: 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Carbomethoxy-aminoessigsäure-äthylester, Carbomethoxy-glycin-äthylester, Urethylan-N-essigsäureäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester und Chlorameisensäuremethylester (LEUCHS, *B.* 39, 859). — Farb- und geruchloses Öl.  $\text{Kp}_{12}$ : 127–129° (korr.). Mischt sich mit den meisten Lösungsmitteln; ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Petroläther.

**Carbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester, Carbäthoxy-glycin-äthylester, Urethan-N-essigsäureäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Soda (HANTZSCH, MITCALF, *B.* 29, 1682) oder besser von Natronlauge (E. FISCHER, OTTO, *B.* 36, 2107). — Prismen (aus absol. Äther). *F.*: 24,5–27° (H., M.), 27–28° (korr.) (E. F., O.).  $\text{Kp}_{12}$ : 126°;  $\text{Kp}_{16}$ : 135° (E. F., O.);  $\text{Kp}_{25}$ : 145–146° (H., M.). Leicht löslich in organischen Mitteln (H., M.), außer in Petroläther (E. F., O.). Löslich in ca. 10 Tln. Wasser bei 20° (E. F., O.). — Löslich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung eines Nitroderivates, aus welchem durch Ammoniak Nitraminesigester (Syst. No. 395) entsteht (H., M.). Die (bei Einw. von 1 At.-Gew. Natrium auf die äther. Lösung des Esters entstehende) Natriumverbindung gibt bei 120° unter Alkoholabspeicherung eine Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$  (s. u.) (LEUCHS, GESERICK, *B.* 41, 4174, 4184). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf die Natriumverbindung in Äther entsteht Dicarbäthoxy-glycinester (S. 365) (DIELS, NAWIASKY, *B.* 37, 3677).

**Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ .** *B.* Man erhitzt Natrium-Carbäthoxy-glycinäthylester 3 Stdn. auf 120°, extrahiert mit Äther, trägt den ätherunlöslichen Rückstand in verd. Schwefelsäure ein und äthert aus (LEUCHS, GESERICK, *B.* 41, 4184). — Nadeln. *F.*: 144–145° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Essigester und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Löslich in Sodalösung unter Salzbildung.

**Ureidoessigsäureäthylester, Carbaminy-glycin-äthylester, Hydantoinsäure-äthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen salzsaurem Glycinäthylester und Kaliumcyanat bei 140–150° (KLASON, *Ch. Z.* 14 Rep., 200; *C.* 1890 II, 344). Aus Hydantoinsäure durch alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. (BAILEY, *Am.* 28, 390). — *Darst.* Man rührt ein Gemisch molekularer Mengen von salzsaurem Glycinäthylester und frisch bereitetem Kaliumcyanat in gesättigter wäßr. Lösung heftig bis zum Erscheinen der ersten Krystalle, stellt in ein Kältegemisch und krystallisiert den fast reinen Ester aus 4 Tln. absol. Alkohol um (HARRIES, WEISS, *B.* 33, 3418; *A.* 327, 366). — Vieleckige Krystalle (aus Alkohol); Nadeln (aus Wasser). *F.*: 135° (H., W.), 138,5° (K.). Leicht löslich in heißem Wasser (K.; H., W.), unlöslich in Äther (H., W.). — Beim Schmelzen, sowie beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (H., W.) oder mit alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht Hydantoin (H., *A.* 361, 71). Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure Nitrosohydantoinsäureäthylester (H., W.). Liefert mit Natrium- oder Kaliumalkoholat Hydantoin, mit alkoh. Kalilauge Hydantoinsäure (BAILEY, *Am.* 28, 390). Liefert bei der Anlagerung von HOCN Biuretessigsäureester  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (EFFINGER, *B. Ph. P.* 6, 291).

**Carbamid-N-carbonsäure-N'-essigsäureäthylester, ω-Carboxy-hydantoinsäure-äthylester, Allophansäure-ω-essigsäureäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Neben Allophansäureester bei längerem Kochen von gleichen Teilen Kaliumcyanat und Chloressigester mit dem 9–10-fachen Vol. 90%igen Alkohols (SAIZEW, *A.* 135, 229); man kocht das abgeschiedene Chlorkalium wiederholt mit Alkohol aus und destilliert von den vereinigten alkoh. Flüssigkeiten  $\frac{9}{10}$  ab, gibt zum Rückstande genügend Äther und erhält dadurch zwei Schichten, von denen die obere etwas Allophansäureester enthält. Die untere Schicht gießt man in wenig Wasser, worauf man vom ungelösten Allophanester abfiltriert und das Filtrat unter guter Kühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt. Den ausgeschiedenen ω-Carboxy-hydantoinsäure-äthylester bindet man an Bleioxyd; man krystallisiert das Bleisalz wiederholt aus Wasser um und zerlegt es mit  $\text{H}_2\text{S}$ . — Schiefe Tafeln. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol oder Äther in der Kälte, löslicher in der Wärme. — Entwickelt beim Erhitzen Cyansäure. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Glykolsäure, Alkohol,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2)_2$  (bei 100°). Mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2)_2$  (bei 100°). Nadeln. Wenig löslich in Alkohol oder Wasser in der Kälte, löslicher in der Wärme.

**Allophanyl-aminoessigsäure-äthylester, Allophanyl-glycin-äthylester, ω-Carbaminyl-hydantoinsäure-äthylester, Biuret-ω-essigsäureäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Hydantoinsäureäthylester, Kaliumcyanat und Schwefelsäure (EFFINGER, *B. Ph. P.* 6, 291). — Prismatische Nadeln. *F.*: 127° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — Wird durch konz. wäßr. Ammoniak in Biuretessigsäureamid (S. 362) übergeführt.

**Carbamid-N,N'-bis-essigsäureäthylester, Carbonyldiglycin-diäthylester**  $C_8H_{16}O_6N_2 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 5 g Glycinäthylester in 40 ccm Benzol und 6 ccm einer 20%igen Toluol-Lösung von Phosgen unter Kühlung (E. FISCHER, B. 34, 440). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 146° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser oder Alkohol.

**Thioureidoessigsäureäthylester, Thiocarbaminyl-glycin-äthylester, Thiohydantoinsäureäthylester**  $C_8H_{14}O_4N_2S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus salzsaurem Glycinäthylester und Kaliumrhodanid in konz. alkoh. Lösung bei 100° (HARRIES, WEISS, A. 327, 371). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 65°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

**Dithiocarboxy-aminoessigsäureäthylester, Dithiocarboxy-glycin-äthylester, Glycinäthylester-N-dithiocarbonsäure**  $C_8H_{14}O_4NS_2 = HS_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . — Glycinäthylester-N-dithiocarbonsaures Salz des Glycinäthylesters  $C_8H_{14}O_4N_2S_2 = HS_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Glycinäthylester und Schwefelkohlenstoff in Äther (E. FISCHER, B. 34, 441). Prismen oder Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 79°. Sehr wenig löslich in Äther. Wird von alkoh. Jodlösung zu N,N'-Bis-[carbäthoxy-methyl]-thiuramdisulfid  $[C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S -]_2$  (s. u.) oxydiert.

**Dithiocarbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester, Dithiocarbäthoxy-glycin-äthylester, Dithiourethan-N-essigsäureäthylester**  $C_8H_{14}O_4NS_2 = C_2H_5 \cdot S_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Dithiourethan-N-essigsäure  $C_2H_5 \cdot S_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  in absol. Alkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (KÖRNER, B. 41, 1902). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**N,N'-Bis-[carbäthoxy-methyl]-thiuramdisulfid**  $C_{10}H_{18}O_6N_2S_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von alkoh. Jodlösung auf das Salz  $HS_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (s. o. bei Dithiocarbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester) (E. FISCHER, B. 34, 441). — Nadeln oder Spieße (aus 300–400 Tln. Ligroin). F: 84°. Sehr leicht löslich in warmem Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. — Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

**Carbäthoxy-aminoessigsäure-chlorid, Carbäthoxy-glycylchlorid**  $C_4H_7O_3NCl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Durch Erwärmen von Carbäthoxy-glycin (S. 358) mit Thionylchlorid auf 35–40° (E. FISCHER, OTTO, B. 36, 2110). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Zersetzt sich bei längerem Stehen über Natronkalk und bei der Destillation. Die ätherische Lösung ist beständig.

**Carbäthoxy-aminoessigsäure-amid, [Carbäthoxy-glycin]-amid**  $C_6H_{12}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Carbäthoxy-glycin-äthylester (S. 361) mit flüsigem Ammoniak bei Zimmertemp. im Einschlußrohr (E. FISCHER, OTTO, B. 36, 2109). Aus Glycinamid in Wasser mit Chlorameisensäureester und  $Na_2CO_3$  unter Kühlung (KÖNIGS, MYLO, B. 41, 4431). — Blätter (aus Aceton + Petroläther). Sintert bei 95°, schmilzt bei 101–103,5° (korr.) (F., O.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther (F., O.). — Wird beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge zum Teil zu Carbäthoxy-glycin verseift; dieses entsteht auch beim Eindampfen mit 25%iger Salzsäure (F., O.). Gibt beim Stehen mit 1 Mol.-Gew.  $\frac{1}{2}$ -Natronlauge in schlechter Ausbeute Hydantoin (K., M.). Gibt mit Alkali und wenig Kupfersulfat eine blauviolette Färbung (F., O.).

**$\omega$ -Carbäthoxy-diglycinamid**  $C_7H_{12}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem Diglycinamid und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von  $NaHCO_3$  (Ausbeute 88%) (BERGELL, FRIGL, H. 54, 277). — Blättchen. F: 172°. Zersetzt sich oberhalb 230°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Petroläther, Äther und Benzol.

**Ureidoessigsäureamid, Carbaminyl-glycin-amid, Hydantoinsäureamid**  $C_6H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Hydantoinsäureäthylester durch alkoh. (BAILLY, Am. 28, 391) oder wäsr. (EPPINGER, B. Ph. P. 6, 290) Ammoniak. — Prismen (aus Wasser). F: 180° (unkorr.) (E.), 204° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (E.). — Liefert mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure Hydantoinsäureureid  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (s. u.) (E.). Gibt die Biuretreaktion (E.).

**Allophanyl-aminoessigsäure-amid, Allophanyl-glycin-amid, Biuret- $\omega$ -essigsäureamid**  $C_8H_{14}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Biuret- $\omega$ -essigsäureäthylester (S. 361) und konz. wäsr. Ammoniak (EPPINGER, B. Ph. P. 6, 291). — Tafeln. F: 170° (unkorr.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Gibt die Biuretreaktion.

**Ureidoessigsäureureid, Carbaminyl-glycin-ureid, N,N'-Dicarbaminyl-glycin-amid, Hydantoinsäureureid**  $C_8H_{12}O_5N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus

Hydantoinsäureamid, Kaliumcyanat und Schwefelsäure (EPPINGER, *B. Ph. P.* 6, 290). — Wetzsteinartige oder säulenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 158° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. — Gibt die Biuretreaktion. Calciumpermanganat oxydiert zu Allantoin. Auch im Organismus des Hundes findet Überführung in Allantoin statt.

Carbäthoxy-aminoessigsäure-nitril, Carbäthoxy-glycinnitril  $C_4H_5O_2N_2 = C_4H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Man behandelt eine wäßr. Lösung von schwefelsaurem Glycinnitril in der Kälte abwechselnd mit Natronlauge und mit Chlorameisensäureester (JOHNSON, *Mc COLLUM, Am.* 35, 67). — Prismen (aus Petroläther). F: 48–50°.  $Kp_{25}$ : 175°.

Ureidoessigsäurenitril, Carbaminy-glycinnitril, Hydantoinsäurenitril  $C_4H_5ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus Kaliumcyanat und salzsaurem Aminoacetonitril (BAILEY, *Am.* 28, 391). — Prismen (aus Wasser). F: 139°.

Methyl-carboxy-aminoessigsäure, Methyl-carboxy-glycin, Sarkosin-N-carbonsäure  $C_4H_7O_4N = HO_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Calciumsalz entsteht beim Schütteln einer mit  $CO_2$  gesättigten wäßr. Lösung von Sarkosin mit Kalkmilch (SIEGFRIED, *H.* 44, 91). —  $CaC_4H_5O_4N$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung unter Bildung von  $CaCO_3$ .

Methylureidoessigsäure, Methyl-carbaminy-glycin, N-Methyl-N-carboxymethyl-harnstoff, Methyl-hydantoinsäure  $C_4H_7O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei zweitägigem Erwärmen von Sarkosin mit Ammoniumcyanat auf 40° (BAUMANN, HOPPE-SEYLER, *B.* 7, 35). Aus Sarkosinlösung mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure (E. SALKOWSKI, *B.* 7, 116). Beim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser (B., H.-S.). — Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser oder Alkohol in der Wärme, löslich in wasser- oder alkoholhaltigem Äther; reagiert stark sauer (B., H.-S.). — Die verd. wäßr. Lösung kann ohne Zers. gekocht werden, in konz. Lösung findet zum Teil Umwandlung in Methylhydantoin statt; noch leichter erfolgt die Umwandlung der Säure in Methylhydantoin beim Kochen mit  $BaCO_3$  oder  $PbCO_3$  (B., H.-S.). Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser im geschlossenen Rohr unter Bildung von  $CO_2$ ,  $NH_3$  und anderen Produkten (SA.). — Kupfersalz. Blaugrün, amorph. In Wasser leicht löslich (B., H.-S.). — Bariumsals (B., H.-S.).

Methylguanidinoessigsäure, N-Methyl-N-guanyl-glycin, Kreatin  $[C_4H_7O_4N_3 = HN : C(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H]$ . V. Kreatin wurde 1834 von CHEVREUIL (*Berzelius' Jahresber.* 13, 382; A. 4, 293) in der Fleischbrühe entdeckt. Es bildet einen ständigen Bestandteil des Muskelsaftes der Wirbeltiere (LIEBIG, A. 62, 282; GREGORY, A. 64, 100; SCHLOSSBERGER, A. 66, 80; PRICE, A. 76, 362; MÖRNER, B. 28 Ref., 933; WÖRNER, H. 27, 10; VAN HOOGENHUYZE, VERPLOGH, H. 46, 433; URANO, B. Ph. P. 9, 104; SUZUKI, JOSHIMURA, JAMA-KAWA, IRIE, H. 62, 18, 23, 35; KRUKENBERG, in Untersuchungen aus dem Physiologischen Institut der Universität Heidelberg, herausgegeben von W. KÜHNE, Bd. III [Heidelberg 1880], S. 197; Bd. IV [Heidelberg 1881], S. 33; KRUKENBERG, Vergleichend-physiologische Studien, 2. Reihe, 2. Abt. [1882], S. 81; LYMAN, *Journ. of Biol. Chem.* 5, 125; C. 1908 II, 1273). Krabbenextrakt enthält kein Kreatin (ACKERMANN, KUTSCHER, C. 1907 I, 982). Das Fleisch von Rindern, Schafen, Schweinen und Pferden enthält ca. 0,4% Kreatin (VAN HOOGENHUYZE, VERPLOGH, H. 46, 433). Kreatin findet sich ferner im Gehirn der Taube und des Hundes (STÄDELER, *J. pr.* [1] 72, 256; J. 1857, 543). In sehr geringer Menge im Gehirn des Menschen und nicht im Ochsenhirn (MÜLLER, A. 103, 142). Im Blut (VORT, J. 1867, 791; GOTTLIEB, STANGASSINGER, H. 55, 322). Im normalen Harn von Erwachsenen findet sich kein oder sehr wenig Kreatin (FOLIN, H. 41, 230); dagegen findet es sich im Harn unter gewissen pathologischen und künstlichen Bedingungen (SHAFFER, C. 1908 II, 1617; WOLF, ÖSTERBERG, *Bio. Z.* 16, 483). Verbreitung des Kreatins im Organismus der Tiere: VORT, J. 1867, 791. Über das Vorkommen des dem Kreatin nahestehenden Kreatinins

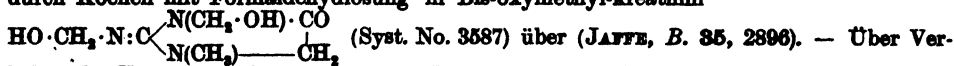
$$HN : C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow N(CH_3) \cdot CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \nearrow CO \\ \searrow \end{array}$$
 s. dieses (Syst. No. 3587). Zur Bildung im tierischen Organismus vgl.:

HAMMARSTEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie [Wiesbaden 1914], S. 539, 653; ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie [Berlin und Wien 1914], S. 638 und die dort angeführte Literatur. — B. Eine gesättigte Lösung von Sarkosin wird mit Cyanamid und einigen Tropfen Ammoniak versetzt und in der Kälte sich selbst überlassen (STRECKER, J. 1868, 686 Anm. 1). Man erhitzt Sarkosin, Cyanamid und Alkohol auf 100° (VOLHARD, J. 1868, 685; Z. 1869, 318). Neben Kreatinin beim Erhitzen von Sarkosin mit kohlen-saurem Guanidin und wenig Wasser (PAULMANN, *Ar.* 232, 638). Bei der Einw. von Ammoniak (DESSAIGNES, J. 1857, 543) oder Kalkmilch (LIEBIG, A. 108, 355) auf Kreatinin. Bei der Autolyse des Muskels und anderer Organe (GOTTLIEB, STANGASSINGER, H. 52, 1; ST., H. 55, 295; ROTHEMANN, H. 57, 131). — Darst. 1 Tl. Fleischextrakt wird (in Portionen von 40 g)

in 20 Tln. Wasser gelöst, mit Bleiessig in geringem Überschuß gefällt, das Filtrat mit  $H_2S$  entbleit und bis auf 1 Tl. abgedampft (MULDER, MOUTHAAN, Z. 1869, 341); über Darst. von Kreatin aus LIEBIG'S Fleischextrakt vgl. auch KUTSCHER, *Ztschr. f. Unters. Nahrungsmittel* 10, 531. 500 g möglichst von Fett und Sehnen befreites und in der Wurstmaschine zerkleinertes Fleisch werden mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser gut durchgerührt, im Wasserbade auf 50–60° erwärmt, durch Leinen koliert und nochmals mit der Hälfte Wasser ebenso behandelt. Die vereinigten Extrakte werden zur Koagulation des Eiweißes unter Umrühren aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert, unter Vermeidung eines Überschusses mit Bleiessig gefällt und das Filtrat mit  $H_2S$  entbleit. Man dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup ein, filtriert das bei 2–3-tägigem Stehen an einem kühlen Ort auskristallisierte Kreatin ab und wäscht es mit 88%igem Alkohol (E. DRECHSEL, Anleitung zur Darstellung physiologisch chemischer Präparate [Wiesbaden 1889], S. 29).

Krystalle mit  $1H_2O$  (aus Wasser) (LIEBIG, A. 62, 296); monoklin prismatisch (HINTZE, Z. Kr. 14, 487; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 576). Wird bei 100° wasserfrei (LIEBIG). Löslich in 74,4 Tln. Wasser bei 18°, in 9410 Tln. kaltem absol. Alkohol (LIEBIG); 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 17° 0,008 Tle. (STUTZER, Fr. 31, 503); unlöslich in Äther (HEINTZ, Ann. d. Physik 70, 469; vgl. auch 74, 125). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 553,3 Cal. (wasserhaltig), 560 Cal. (wasserfrei) (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 44, 390). Die wäßrige Lösung des Kreatins reagiert bei 20° neutral, bei 100° schwach sauer (H. MEYER, M. 21, 924). Hydrolyse des Hydrochlorids: WOOD, Soc. 83, 576.

Bei der Oxydation von Kreatin mit  $H_2O_2$  und  $FeSO_4$  entstehen neben viel Glyoxylsäure Formaldehyd, Ameisensäure, Methylguanidin und  $CO_2$  (DAKIN, Journ. of Biol. Chem. 1, 271; C. 1906 I, 1779). Kreatin entwickelt mit wäbr. salpetriger Säure (Wasser und roter Salpetersäure) genau  $\frac{1}{2}$  At.-Gew. Stickstoff (HEINRICH, in SACHSSE, Phytochem. Untersuch. [Leipzig 1880], S. 107). Entwickelt bei der Behandlung mit einer alkal. Lösung von Natriumhypobromit 2 At.-Gew. Stickstoff (HÜFNER, J. pr. [2] 3, 21). Nach JOLLES (B. 35, 161) gibt Kreatin bei der Behandlung mit Bromlauge, sowie durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in saurer Lösung und nachfolgende Behandlung mit Bromlauge etwa die Hälfte seines Stickstoffs ab. Zerfällt beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Wasser in Oxalsäure und Methylguanidin (DESSAIGNES, C. r. 38, 839; A. 92, 407). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren geht Kreatin in Kreatinin über (LIEBIG, A. 62, 297); in 0,1%iger Lösung wird Kreatin durch 3–4-stdg. Erwärmen mit dem doppelten Vol. n-Salzsäure auf dem Wasserbade zu 85–100% umgewandelt; in konzentrierter Lösung oder bei größerer oder geringerer Konzentration der Salzsäure ist die Reaktion weniger vollständig (DORNER, H. 52, 229; vgl. JAFFÉ, H. 48, 435). Wie Mineralsäuren bewirkt auch Chlorzinklösung die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin (DESSAIGNES, J. 1857, 544). Auch bei 3–4-tägigem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erfolgt fast völlige Umwandlung in Kreatinin (NEUBAUER, Fr. 2, 33). Kreatin zerfällt beim Kochen in konz. Lösung mit Baryt in Sarkosin, Harnstoff (LIEBIG, A. 62, 310, 316) und Methylhydantoin (NEUBAUER, A. 137, 294). Beim Erhitzen von Kreatin mit Natronkalk entweicht Methylamin (DESSAIGNES, C. r. 41, 1258; A. 97, 339; J. 1855, 731). Kreatin spaltet beim Kochen mit Magnesiumchlorid und etwas Salzsäure kein Ammoniak ab, solange die Flüssigkeit sauer ist (FOLIN, H. 37, 549). Gibt mit  $AgNO_3$  oder  $HgCl_2$  auf Zusatz von Kalilauge leicht reduzierbare Niederschläge, von denen der erste in überschüssiger Lauge löslich ist (ENGEL, C. r. 78, 1707; J. 1874, 839). — Kreatin geht durch Kochen mit Formaldehydlösung in Bis-oxymethyl-kreatinin



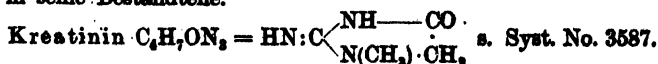
halten des Kreatins im Organismus vgl.: HAMMARSTEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie [Wiesbaden 1914], S. 539, 663; ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, Bd. I [Berlin und Wien 1914], S. 638 und die dort angeführte Literatur.

Zur Bestimmung wird Kreatin vorteilhaft durch Erwärmen mit Säuren in Kreatinin übergeführt und dieses colorimetrisch bestimmt (vgl. z. B.: GOTTLIEB, STANGASSINGER, H. 53, 2; Str., H. 55, 297; ROTHMANN, H. 57, 132).

$HgCl_2 \cdot H_2O \cdot N_3$ . B. Aus Kreatin, Kalilauge und  $HgCl_2$  bei 0–5° (ENGEL, B. 8, 546). Leicht reduzierbarer Niederschlag.

$C_4H_5O_2N_3 + HCl$ . Prismen (DESSAIGNES, A. 92, 409). —  $2C_4H_5O_2N_3 + H_2SO_4$ . Prismen (D.). —  $C_4H_5O_2N_3 + HNO_3$ . Prismen (D.).

$C_4H_5O_2N_3 + ZnCl_2$ . B. Durch Sättigen einer konz., 50° warmen Lösung von Zinkchlorid mit gepulvertem Kreatin (NEUBAUER, A. 137, 300). Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser unter Zerfall in Kreatin und  $ZnCl_2$ . —  $C_4H_5O_2N_3 + CdCl_2 + 2H_2O$ . B. Analog der Zink-Verbindung (N.). Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser unter Zerfall in seine Bestandteile.



**Diacetylkreatin**  $C_8H_{13}O_4N_3 = HN:C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von Kreatin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (ERLENMEYER, A. 284, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

**Methyl-cyan-aminoessigsäure-nitril**, **Methyl-cyan-glycinnitril**  $C_4H_5N_3 = (CH_3)(NC)N \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Neben anderen Produkten aus Dimethylaminoessigsäurenitril und Bromcyan (v. BRAUN, B. 40, 3937). — Öl.  $K_{p_{12}}$ : 150–151°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in wäbr. Säuren, unlöslich in Alkalien.

**Äthyl-cyan-aminoessigsäure-äthylester**, **Äthyl-cyan-glycinäthylester**  $C_7H_{13}O_2N_2 = (C_2H_5)(NC)N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Diäthylaminoessigsäureäthylester und Bromcyan in Gegenwart von wenig Äther (v. BRAUN, B. 40, 3939). —  $K_p$ : 139°.

**Äthyl-cyan-aminoessigsäure-nitril**, **Äthyl-cyan-glycinnitril**  $C_6H_9N_3 = (C_2H_5)(NC)N \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Neben anderen Produkten aus Diäthylaminoessigsäurenitril und Bromcyan (v. BRAUN, B. 40, 3938). — Schwach gewürzig riechendes Öl.  $K_{p_{12}}$ : 150°. Löslich in Äther.

**Propyl-cyan-aminoessigsäure-nitril**, **Propyl-cyan-glycinnitril**  $C_6H_9N_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(NC)N \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Neben anderen Produkten aus Dipropylaminoacetnitril und Bromcyan im geschlossenen Rohr bei 100° (v. BRAUN, B. 40, 3940). —  $K_{p_{12}}$ : 155–156°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Säuren.

[Carbäthoxy-methyl]-carbonimid, [Carbäthoxy-methyl]-isocyanat, Carbonyl-glycin-äthylester  $C_5H_9O_2N = OC:N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Glycinäthylester und überschüssigem Phosgen in Gegenwart von siedendem Toluol (MOREL, C. r. 143, 119). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch.  $K_{p_{12}}$ : 115–120°. — Geht unter dem Einfluß von siedendem Wasser in Carbamid-N,N'-diessigsäure  $CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (S. 359) über.

[Carbäthoxy-methyl]-thiocarbonimid, [Carbäthoxy-methyl]-isothiocyanat, „Senfölessigsäureäthylester“  $C_5H_9O_2NS = SC:N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Thiophosgen und Glycinäthylester in Äther (KLASON, Ch. Z. 14 Rep., 290; C. 1890 II, 344). — Dicke Flüssigkeit von schwachem Senfgeruch.  $K_{p_{12}}$ : 110°.  $D_4^{20}$ : 1,1649. — Wird von Basen leicht angegriffen.

**Dicarbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester**, **Dicarbäthoxy-glycin-äthylester**  $C_{10}H_{17}O_6N = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Natriumverbindung des Carbäthoxy-glycinäthylesters (S. 361) in Äther und Chlorameisensäureäthylester (DIELS, NAWIASKY, B. 37, 3677). — Prismen (aus Petroläther). F: 36,5°.  $K_{p_{10}}$ : 152–153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Petroläther. — Gibt mit Ammoniak Carbäthoxy-glycinamid (S. 362).

e) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit weiteren Oxy-carbonsäuren hervorgehen.

**Iminodiessigsäure**, **Dimethylamin- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure**, „Diglykolamidsäure“  $C_4H_7O_4N = HN(CH_3 \cdot CO_2H)_2$ . B. Entsteht neben Triglykolamidsäure  $N(CH_2 \cdot CO_2H)_3$  (S. 369), Glycin und wenig Glykolsäure beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, A. 122, 257; 124, 298; 126, 214). Beim Erhitzen von Triglykolamidsäure mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 190–200° (HEINTZ, A. 149, 88). Beim Kochen von Diglycinamid  $HN(CO \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$  (S. 344) mit verd. Natronlauge (BERGELL, FRIGL, H. 55, 173). Beim Einleiten von  $NH_3$  in eine Glykolsäurenitrillösung entsteht das Dinitril der Iminodiessigsäure, welches durch Kochen mit Barytwasser Iminodiessigsäure liefert (ESCHWEILER, A. 278, 231, 238). Das Dinitril entsteht auch beim mehrtägigen Stehen von 1 Mol.-Gew. Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) in wäbr. Lösung mit 6 Mol.-Gew. Blausäure (ESCHWEILER, A. 278, 230). Iminodiessigsäure entsteht aus 4-Benzolsulfonyl-2,6-dioxo-piperazin  $CO \cdot CH_2 \cdot N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3587) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure  $NH \cdot CO \cdot CH_2$  auf 140–150° (JOHNSON, MC COLLUM, Am. 35, 65). — Darst. aus Chloressigsäure und Ammoniak: HEINTZ, A. 145, 49. Darst. des Dinitrils aus Hexamethylentetramin und Blausäure und Verseifung des Dinitrils zu Iminodiessigsäure: ESCHWEILER, A. 278, 230.

Rhombische (SCHMELCHER, Z. Kr. 20, 117, 133) Prismen. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung; der Zersetzungspunkt ändert sich mit der Art des Erhitzen. ESCHWEILER

(A. 278, 231) fand den Zersetzungspunkt: 225°, JOHNSON, MC COLLUM (*Am.* 85, 65): 235° bis 236°, JONGKEES (*R.* 27, 294): 245°; bei der Zers. tritt Schwärzung ein unter Entwicklung von  $CO_2$  und  $H_2O$  (JONGKEES). 100 Tle. Wasser lösen bei 5° 2,43 Tle. Säure; die Lösung reagiert stark sauer (HEINTZ, A. 122, 277). Unlöslich in Alkohol und Äther (H.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 396,3 Cal. (STOEHMANN, *J. pr.* [2] 49, 484). — Gibt weder ein Anhydrid noch ein Säurechlorid; beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder  $P_2O_5$  tritt Zers. ein;  $PCl_5$  oder Thionylchlorid sind ohne Einw. auf das Hydrochlorid der Säure (JONGKEES, *R.* 27, 293, 295).

$NH_4C_4H_4O_4N$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (HEINTZ, A. 124, 302). Zersetzt sich bei 190°; geht, bei 15 mm Druck auf seinen Zersetzungspunkt erhitzt, unter Abspaltung von 2  $H_2O$  in das Imid  $HN<\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix}>NH$  (Syst. No. 3587)

über (JONGKEES, *R.* 27, 293). —  $KC_4H_4O_4N$  (J., *R.* 27, 293). —  $CuC_4H_4O_4N + 2H_2O$ . Tiefblaue kleine Prismen. In kochendem Wasser schwer löslich (H., A. 122, 267, 279). —  $Ag_2C_4H_4O_4N$ . Krystallinischer Niederschlag. In Wasser und Alkohol unlöslich (H., A. 124, 307). —  $Ba_2(C_4H_4O_4N)_2$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H., A. 124, 304). —  $Zn_2C_4H_4O_4N$ . Mikroskopische Tafeln. In kaltem und kochendem Wasser äußerst schwer löslich, unlöslich in Alkohol (H., A. 124, 305). —  $PbC_4H_4O_4N$ . Feine Nadeln (H., A. 126, 54).

$C_4H_4O_4N + HCl$ . Rechtwinklige Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol (HEINTZ, A. 126, 216). Zersetzt sich bei ca. 255° (J., *R.* 27, 295). —  $2C_4H_4O_4N + H_2SO_4$ . Kleine Prismen. Löst sich in Wasser, dabei in seine Bestandteile zerfallend. Kochender Alkohol spaltet in  $C_4H_4O_4N + H_2SO_4$  und freie Iminodiessigsäure (H., A. 126, 219). —  $C_4H_4O_4N + HNO_3$ . Undeutlich krystallinisch (H., A. 126, 219).

$Ag_2C_4H_4O_4N + AgNO_3 + 4H_2O$ . Prismen. Unlöslich in Alkohol. Durch Wasser wird iminodiessigsäures Silber abgeschieden (HEINTZ, A. 126, 51).

**Iminodiessigsäure-dimethylester, Diglykolamidsäure-dimethylester**  $C_6H_{11}O_5N = HN(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Suspension des Iminodiessigsäure-Hydrochlorids in Methylalkohol (JONGKEES, *R.* 27, 295). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{12}$ : 118–119 (STADNIKOW, *ZE.* 41, 911; *C.* 1909 II, 1988);  $Kp_{16}$ : 123,5°;  $Kp_{22}$ : 126° (J., *R.* 27, 300).  $D_4^{25}$ : 1,1732 (St.);  $D_{15}^{25}$ : 1,1675 (J.). Mischbar mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (J.).  $n_D^{15}$ : 1,4415 (St.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch (J.). — Mit Methylalkohol, welcher bei 0° mit Ammoniak gesättigt wird, entsteht Iminodiessigsäurediamid  $HN(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$  (J., *R.* 27, 300). Phosgen reagiert in ätherischer Lösung unter Bildung von Chlorformyl-iminodiessigsäure-dimethylester  $ClOC \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$  und von Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-dimethylester]  $CO [N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$  (J., *R.* 27, 317). Mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetylaminodiessigsäure-dimethylester  $CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$  (J., *R.* 27, 311), mit Chlorameisensäure-methylester  $N$ -Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dimethylester  $CH_3 \cdot O \cdot C \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$  (J., *R.* 27, 314). —  $C_6H_{11}O_5N + HCl$ . Weiße Nadeln (aus Methylalkohol).  $F$ : 183° (Gasentwicklung) (J., *R.* 27, 296). Ziemlich beständig; liefert mit methylalkohol. Ammoniak die Verbindung  $HN(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2 + NH_4Cl$  (J., *R.* 27, 304).

**Iminodiessigsäure-monoäthylester, Diglykolamidsäure-monoäthylester**  $C_6H_{11}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einleiten von  $NH_3$  in eine alkoh. Lösung des Iminodiessigsäure-diäthylester-Hydrochlorids (JONGKEES, *R.* 27, 297). — Krystalle (aus siedendem Alkohol).  $F$ : 175–176° (Gasentwicklung). Fast neutral gegen Lackmus. — Mehrtägige Behandlung mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr ergibt Iminodiessigsäure-monomid. —  $C_6H_{11}O_5N + HCl$ . Krystalle.  $F$ : 143°. Zersetzt sich bei ca. 150° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Iminodiessigsäure-diäthylester, Diglykolamidsäure-diäthylester**  $C_8H_{15}O_5N = HN(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Entsteht in Form seines Hydrochlorids beim Einleiten von  $HCl$  in eine siedende alkoh. Suspension des Iminodiessigsäure-Hydrochlorids (J., *R.* 27, 296). —  $Kp_{12}$ : 126–127°;  $D_4^{25}$ : 1,0850;  $D_{15}^{25}$ : 1,0819;  $n_D^{15}$ : 1,4365 (STADNIKOW, *ZE.* 41, 912; *C.* 1909 II, 1988). —  $C_8H_{15}O_5N + HCl + H_2O$ . Krystalle (aus Aceton).  $F$ : 74° (J., *R.* 27, 296). Beim Einleiten von  $NH_3$  in die alkoh. Lösung entsteht Iminodiessigsäure-monoäthylester (J.).

**Iminodiessigsäure-dibutylester, Diglykolamidsäure-dibutylester**  $C_{10}H_{21}O_5N = HN(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ .  $Kp_{12}$ : 167–168°;  $D_4^{25}$ : 1,0086;  $n_D^{15}$ : 1,4405 (STADNIKOW, *ZE.* 41, 912; *C.* 1909 II, 1988).

**Iminodiessigsäure-monoamid, Diglykolamidsäure-monoamid**  $C_6H_9O_5N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch mehrtägige Behandlung von Iminodiessigsäure-monoäthylester mit alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr bei gewöhnlicher Temp. (JONGKEES, *R.* 27, 303). — Krystalle mit 1 Mol.  $H_2O$  (aus Wasser). Wird bei 90–100° wasserfrei, zersetzt sich bei 210°. Löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion. — Beim Erhitzen auf

den Zersetzungspunkt unter 15 mm Druck entsteht das Imid  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$  (Syst. No. 3587). —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Zersetzungspunkt:  $210^\circ$ . Löslich in Wasser, sonst unlöslich.

**Iminodiessigsäure-diamid**, Diglykolamidsäure-diamid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 = \text{HN}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ . *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr bei  $60-70^\circ$ , neben Glycinamid und Triglykolamidsäure-triamid (HEINTZ, A. 148, 177). Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf Chloressigsäureamid in geschlossenem Rohr bei  $100^\circ$ , neben anderen Produkten (SCHENCK, Ar. 247, 509). Aus Iminodiessigsäure-dimethylester und Methylalkoh. Ammoniak (JONGKEES, R. 27, 300). Aus Iminodiessigsäure-dinitril in Eisessig mit Schwefelsäure (J.). — Krystallisiert aus Wasser in Tafeln, aus Alkohol in kleinen Blättchen (H., A. 148, 189). *F.*:  $143^\circ$  (J.). Löslich in Wasser (H.; J.); fast unlöslich in kaltem Alkohol (H.), ebenso in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln (J.). Starke Base; die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch (H.). — Beim Erhitzen auf den Zersetzungspunkt unter 15 mm

Druck erfolgt unter Abspaltung von 1 Mol.  $\text{NH}_3$  Bildung des Imids  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$  (Syst. No. 3587) (J.). —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 + \text{HCl}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., A. 148, 185). Zersetzt sich bei  $255^\circ$  (J., R. 27, 302). —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ . *B.* Aus salzsaurem Iminodiessigsäure-dimethylester und Methylalkohol. Ammoniak (J., R. 27, 304). Durchsichtige Krystalle. Erweicht bei  $145^\circ$ , ist bei  $190^\circ$  völlig geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, weniger in siedendem Methylalkohol. Zerfällt beim Erhitzen im Luftstrom auf  $120-130^\circ$  oder beim Kochen mit Wasser in  $\text{NH}_3$  und Iminodiessigsäurediamid-Hydrochlorid, bei gewöhnlicher Temp. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Iminodiessigsäurediamid. —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Blättchen (aus Wasser). In Alkohol weniger löslich als in Wasser (H.). —  $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Goldgelbe sechseckige Tafeln. *F.*:  $210^\circ$  (SCHENCK, Ar. 247, 509). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (H.).

**Iminodiessigsäure-diureid**, Diglykolamidsäure-diureid  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HN}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine  $70-80^\circ$  warme alkoh. Lösung von Mono-[bromacetyl]-harnstoff  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  (MULDER, B. 5, 1012; 6, 1016). — Nadeln. *F.*:  $195-200^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in warmem. Leicht löslich in verd. Salzsäure und daraus durch  $\text{NH}_3$  fällbar. —  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Krystalle. —  $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Nadeln oder Prismen.

**Iminodiessigsäure-dinitril**, Diglykolamidsäure-dinitril  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4 = \text{HN}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583), gelöst in Wasser, mit 6 Mol.-Gew. Blausäure (ESCHWEILER, A. 278, 230). Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in Glykolsäurenitril-Lösung (E., A. 278, 238). — Blättchen (aus Äther). *F.*:  $75^\circ$  (E.). In Äther schwerer löslich als in Wasser und Alkohol, noch schwerer in Chloroform, Ligroin und Benzol (E.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 590,8 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 498). — Wird beim Kochen mit Baryt zu Iminodiessigsäure und Ammoniak verseift (E.). Reagiert mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetyl-iminodiessigsäure-dinitril  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$ , mit Chlorameisensäuremethylester unter Bildung von Carboethoxy-iminodiessigsäure-dinitril  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$ , mit Phosgen in Äther unter Bildung von Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-dinitril]  $\text{CO}[\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2]_2$  und einer Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6$  (JONGKEES, R. 27, 310, 313, 319).

**Methyl-iminodiessigsäure**, Trimethylamin- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure, Methyl-diglykolamidsäure  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Das Nitril entsteht neben dem Nitril  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  aus 1 Mol.-Gew. wäbr. 33%iger Methylaminlösung und 2 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril in wäbr. Lösung; man extrahiert nach 15 Stdn. mit Äther, verdampft den Äther und verseift den Rückstand durch Kochen mit Barytwasser (ESCHWEILER, A. 279, 39, 42). — Säulen (aus Wasser). *F.*:  $226-227^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. —  $\text{CuC}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ . Hellblaue Tafeln. Schwer löslich in Wasser.

**Methyl-iminodiessigsäure-monoamid**, Methyl-diglykolamidsäure-monoamid  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ . *B.* Bei kurzem Kochen von Methyl-iminodiessigsäure-dinitril mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (ESCHWEILER, A. 279, 43); man erhält das Amid rein durch Darst. des Kupfersalzes. — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*:  $168^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. —  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Tiefblaue Säulen. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

**Methyl-iminodiessigsäure-dinitril**, Methyl-diglykolamidsäure-dinitril  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4 = \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2$ . *B.* Entsteht neben  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  aus Glykolsäurenitril mit wäbr. Methylaminlösung (ESCHWEILER, A. 279, 41). Neben  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  und  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{HCN}$  bei der Einw. von wasserfreier Blausäure auf Trimethyl-trimethylen-triamin  $\text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CH}_2$  (Syst. No. 3796) (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1199). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $145-150^\circ$ ;  $\text{Kp}_{760}$ :  $70^\circ$  (E.).



**Methyl-iminodiessigsäure-hydroxymethylat, Dimethyl-bis-[carboxymethyl]-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase der Betaincarbonsäure**  $C_6H_{13}O_4N = (CH_3)_2N(OH)(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Das Bromid  $(CH_3)_2NBr(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  entsteht durch Verseifung von Dimethyl-bis-[cyanmethyl]-ammoniumbromid  $(CH_3)_2NBr(CH_2 \cdot CN)_2$  mit konz. Bromwasserstoffsäure (v. BRAUN, B. 41, 2127). Das Chlorid entsteht durch Eindampfen des Betaincarbonsäureamids (s. u.) mit konz. Salzsäure (v. B.). Die freie Betaincarbonsäure  $(CH_3)_2N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO$  erhält man durch Behandeln des Chlorids mit Silberoxyd und

Entfernung des Silbers mit Schwefelwasserstoff (v. B.). Sie stellt ein weißes luftbeständiges Krystallpulver dar. F: 245°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Chlorid  $(CH_3)_2NCl(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . Weißes Krystallpulver (aus Methylalkohol + Äther). F: 207°. Löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

**Betaincarbonsäureamid**  $C_6H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO$ . B. Aus Di-

methyl-bis-[cyanmethyl]-ammoniumbromid  $(CH_3)_2NBr(CH_2 \cdot CN)_2$  durch Behandeln mit Silberoxyd und Wasser und Entsilbern mit  $H_2S$  (v. BRAUN, B. 41, 2125). — Weißes Pulver (aus Methylalkohol + Äther). F: 122°. Enthält  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ , das es bei 80° unter beginnender Zers. abgibt. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Methylalkohol. — Mit kaltem Alkali wird kein  $NH_3$  entwickelt. Gibt mit Säuren ein Gemenge von Ammoniumsalz und Salz der Betaincarbonsäure.

**Methyl-iminodiessigsäure-dinitril-brommethylat, Dimethyl-bis-[cyanmethyl]-ammoniumbromid**  $C_6H_{10}N_4Br = (CH_3)_2NBr(CH_2 \cdot CN)_2$ . B. Aus Dimethylaminoacetnitril  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CN$  und Bromacetnitril unter Zusatz von etwas Alkohol (v. BRAUN, B. 41, 2124). — Krystalle. F: 135°. — Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd, dann mit  $H_2S$  Betaincarbonsäureamid (s. o.). Gibt beim Versetzen mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure die Salze der Betaincarbonsäure  $(CH_3)_2N \cdot Ac(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ .

**Äthyl-iminodiessigsäure, Äthyl-diglykolamidsäure**  $C_8H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von Äthylamin mit Chloressigsäure, neben Äthylglycin  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (HEINTZ, A. 132, 1). Der Diäthylester entsteht aus iminodiessigsäurem Silber und Äthyljodid in Gegenwart von Äther oder Alkohol und liefert beim Versetzen mit Baryt die freie Säure (HEINTZ, A. 145, 229). — Kurze Prismen. In Wasser sehr löslich, wenig in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. —  $CuC_2H_4O_4N$ . Blaue, mikroskopische, viereckige Tafeln. In Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

**Äthyl-iminodiessigsäure-diäthylester, Äthyl-diglykolamidsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus iminodiessigsäurem Silber und  $C_2H_5I$  in Gegenwart von Äther oder Alkohol, teils frei, teils als Hydrojodid; letzteres wird durch  $Ag_2O$  zerlegt (HEINTZ, A. 145, 229). — Öl. Kp: 200–220°. — Zerfällt mit Baryt in Alkohol und Äthyliminodiessigsäure.

**Äthyl-iminodiessigsäure-dinitril, Äthyl-diglykolamidsäure-dinitril**  $C_8H_{12}N_4 = C_2H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CN)_2$ . B. Das aus Äthylamin und 2 Mol.-Gew. formaldehydschwefligeaurem Natrium entstehende Prod. behandelt man mit KCN (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, B. 37, 4093). — Farbloses Öl. Kp<sub>15</sub>: 141°. —  $C_2H_5N_3 + HCl$ . Weiße Nadeln (aus Essigester). F: 110–112°. Löslich in heißem Alkohol und Aceton. Wird durch Wasser dissoziiert.

**Acetyl-iminodiessigsäure-dimethylester, Acetyl-diglykolamidsäure-dimethylester**  $C_8H_{15}O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Iminodiessigsäure-dimethylester und Essigsäureanhydrid (JONGKEES, R. 27, 311). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 83,5–84°. Kp<sub>15</sub>: 184–185°. — Wird durch bei 0° gesättigtes methylalkoholisches Ammoniak in Acetyl-iminodiessigsäure-diamid verwandelt.

**Acetyl-iminodiessigsäure-diamid, Acetyl-diglykolamidsäure-diamid**  $C_8H_{11}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus Acetyl-iminodiessigsäure-dinitril mit konz. Salzsäure unter Kühlung (JONGKEES, R. 27, 312). Aus Acetyl-iminodiessigsäure-dimethylester und bei 0° gesättigtem methylalkoh.  $NH_3$  (J.). — Nadeln (aus Methylalkohol). Zersetzungspunkt: 203°. Löslich in sied. Wasser und sied. Methylalkohol. —  $C_6H_{11}O_3N_2 + HCl$ .

**Acetyl-iminodiessigsäure-dinitril, Acetyl-diglykolamidsäure-dinitril**  $C_8H_{10}ON_4 = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CN)_2$ . B. Aus Iminodiessigsäure-dinitril und Essigsäureanhydrid (JONGKEES, R. 27, 310). — Dickes Öl. Kp<sub>16</sub>: 227°. — Wird durch Säuren oder Alkalien bei gewöhnlicher Temp. zu Essigsäure und Iminodiessigsäure verseift; bei Kühlung mit Eis verseift Salzsäure zu Acetyl-iminodiessigsäure-diamid.

**Carbomethoxy-iminodiessigsäure, Carbomethoxy-diglykolamidsäure**  $C_6H_9O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dimethylester durch Verseifung mit kaltem Barytwasser (JONGKEES, R. 27, 315). — Krystalle. F: 123°. Leicht

löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $\text{CuC}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Himmelblaue Krystalle. —  $\text{BaC}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ .

Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dimethylester, Carbomethoxy-diglykolamid-säure-dimethylester  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Aus Iminodiessigsäure-dimethylester und Chlorameisensäuremethylester (J., R. 27, 314). — Dickes Öl.  $\text{Kp}_{16}$ : 167°. — Wird durch alkoh. Ammoniak in Carbomethoxy-iminodiessigsäure-diamid, durch kaltes Barytwasser in Carbomethoxy-iminodiessigsäure verwandelt.

Chlorformyl-iminodiessigsäure-dimethylester, Chlorformyl-diglykolamidsäure-dimethylester  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NCl} = \text{ClOC} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Iminodiessigsäure-dimethylester und 1 Mol.-Gew. Phosgen in Äther (JONGKEES, R. 27, 317). — Weiße Krystalle (aus Chloroform). F: 74°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin. — Reagiert mit alkoh. Ammoniak unter Bildung der Verbindung

$$\text{HN} \cdot \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \quad (\text{Syst. No. 3587}).$$

Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-dimethylester], Carbonyl-bis-[diglykolamidsäure-dimethylester]  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{CO}[\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2]_2$ . B. Aus 4 Mol.-Gew. Iminodiessigsäure-dimethylester und 1 Mol.-Gew. Phosgen in Äther (J., R. 27, 317). — Nadeln (aus Äther). F: 88–89°. — Wird durch kaltes Barytwasser in Iminodiessigsäure, durch alkoh. Ammoniak in Carbonyl-bis-[iminodiessigsäurediamid] (s. u.) verwandelt.

Carbomethoxy-iminodiessigsäure-diamid, Carbomethoxy-diglykolamidsäure-diamid  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ . B. Aus Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dimethylester und alkoh. Ammoniak (JONGKEES, R. 27, 315). Durch Verseifung von Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dinitril mit konz. Salzsäure (J.). — Weiße Nadeln. Zersetzungspunkt: 212°.

Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-diamid], Carbonyl-bis-[diglykolamidsäure-diamid]  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{CO}[\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2]_2$ . B. Aus Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-dimethylester] und alkoh. Ammoniak (JONGKEES, R. 27, 318). — Weiße Nadeln. Zersetzungspunkt: 250°. Löslich in heißem Wasser.

Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dinitril, Carbomethoxy-diglykolamidsäure-dinitril  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$ . B. Aus Iminodiessigsäure-dinitril und Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (JONGKEES, R. 27, 313). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 63–64°.  $\text{Kp}_{16}$ : 189° (partielle Zers.). Unlöslich in Petroläther. — Konz. Salzsäure verseift zu Carbomethoxyiminodiessigsäure-diamid. Mit alkoh. Ammoniak entsteht bei 15° ein Prod., das beim Kochen mit Wasser unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung in die Verbindung

$$\text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \quad (\text{Syst. No. 3587}) \text{ übergeht (J., R. 27, 322).}$$

Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-dinitril], Carbonyl-bis-[diglykolamidsäure-dinitril]  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3 = \text{CO}[\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2]_2$ . B. Aus 4 Mol.-Gew. Iminodiessigsäure-dinitril und 1 Mol.-Gew. Phosgen in Äther (JONGKEES, R. 27, 319). — Weiße Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 155°.

Trimethylamin- $\alpha\alpha'\alpha''$ -tricarbonsäure, „Triglykolamidsäure“  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N} = \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H})_3$ . B. Beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak, neben anderen Verbindungen (HEINTZ, A. 122, 260, 269; LÜDDERKE, A. 147, 272). Beim Kochen des entsprechenden Nitrils (S. 370) mit Barytwasser (ESCHWEILER, A. 278, 234). — Klein prismatische Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 5° 0,1338 Tle. Säure (H., A. 122, 269). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 560 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 484). Verbindet sich nicht mit Säuren (H., A. 126, 221). — Zerfällt bei der Destillation in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  u. a. (L., A. 147, 282). Geht durch Zink und Schwefelsäure in Äthyliminodiessigsäure  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$  über (L., A. 147, 289). Wird von rauchender Salzsäure in geschlossenem Rohr bei 190–200° in Glykolsäure und Iminodiessigsäure gespalten (H., A. 149, 88). Salpetrige Säure ist ohne Wirkung (H., A. 138, 314). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Verdunsten der Lösung der Säure in  $\text{NH}_3$  im Wasserbade und Übersichten der konz. Lösung mit Alkohol (H., A. 122, 273). Zollange Nadeln. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . In Wasser leicht lösliche, lange Nadeln (L., A. 147, 274). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$ . Krystallinischer Niederschlag. In Wasser fast unlöslich (H., A. 122, 274). —  $\text{BaC}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Säulen. Schwer löslich in Wasser (L., A. 147, 275). —  $\text{Ba}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N})_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. In Wasser unlöslich. Geht durch Essigsäure in das zweibasische Salz über (L., A. 147, 278). —  $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N})_2$ . Weißer Niederschlag. Löslich in warmem Wasser (KIESERITZKY, Ph. Ch. 28, 390). —  $\text{PbC}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Säulen. Löslich in 30 Tln. Wasser (L., A. 147, 276). —  $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N})_3$ . Blättchen (L., A. 147, 281).

**Triglykolamidsäure-trimethylester**  $C_9H_{15}O_6N = N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_3$ . *B.* Durch Veresterung der Triglykolamidsäure (STADNIKOW, *Zh.* 41, 910, 918; *C.* 1909 II, 1989). —  $K_{p,15}$ : 167°.  $D^{20}_4$ : 1,2130;  $D^{20}_D$ : 1,2018.  $n^{20}_D$ : 1,4500.

**Triglykolamidsäure-triäthylester**  $C_{15}H_{27}O_6N = N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . *Darst.* Aus dem Silbersalz der Triglykolamidsäure und Äthyljodid in geschlossenem Rohr bei 100° (HEINTZ, *A.* 140, 264). — Dickes Öl. Siedet bei 280–290° nicht ganz ohne Zers. (H.);  $K_{p,7}$ : 184° STADNIKOW, *Zh.* 41, 918; *C.* 1909 II, 1989).  $D^{20}_4$ : 1,1118;  $D^{20}_D$ : 1,1182;  $n^{20}_D$ : 1,4440 (Str.). In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem, leicht in Alkohol und Äther (H.).

**Triglykolamidsäure-triamid**  $C_9H_{15}O_3N_3 = N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_3$ . *B.* Die alkoh. Lösung des Triäthylesters der Triglykolamidsäure wird mit Ammoniak gesättigt und stehen gelassen (HEINTZ, *A.* 140, 267). Entsteht auch neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Chloressigsäureamid in geschlossenem Rohr bei 100° (SCHENCK, *Ar.* 247, 509). — Krystallisiert aus heißem Wasser, worin es leicht löslich ist, in rechtwinkligen Tafeln, aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen; schwer löslich in kochendem Alkohol (H.). —  $C_9H_{15}O_3N_3 + HCl$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (H.). —  $C_9H_{15}O_3N_3 + HCl + AuCl_3$ . Goldglänzende Nadeln oder Blätter.  $F$ : 180° (SCH., *A.* 247, 510). Schwer löslich in Wasser (H.). —  $2 C_9H_{15}O_3N_3 + 2 HCl + PtCl_4$ . Dünne Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.).

**Triglykolamidsäure-trinitril**  $C_9H_6N_6 = N(CH_2 \cdot CN)_3$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 100 g Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) in 500 ccm Wasser mit einer 30–40%igen Lösung von 120 g HCN und mit 450 g rauchender Salzsäure (ESCHWEILER, *A.* 278, 233). Beim Erwärmen von Glykolsäurenitril mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Ammoniak (E.). — *Darst.* Man versetzt 30–40%ige Formaldehyd-Lösung mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. rauchender Salzsäure, tröpfelt die konz. wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. KCN hinzu und läßt einen Tag stehen (E.). — Salzmikähnliche Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser); lange Nadeln (aus Alkohol).  $F$ : 126° (E.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 846,2 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 498). — Beim Erhitzen mit Barytwasser entsteht Triglykolamidsäure, beim Kochen mit Salzsäure entsteht daneben auch Iminodiessigsäure (E.).

**Oxyacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Oxyacetyl-glycin-äthylester**  $C_8H_{11}O_6N = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man erwärmt 1,7 g Diazoacetylglycinester  $N_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3642) mit 10 ccm Wasser etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* 39, 1376). — Prismen (aus Benzol).  $F$ : 68,5°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Chloroform, in warmem Benzol; sehr wenig löslich in Äther und Ligroin.

**Acetoxyacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Acetoxyacetyl-glycin-äthylester**  $C_8H_{11}O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Diazoacetylglycinester und Eisessig unter Eiskühlung (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* 39, 1377). — Blättchen (aus warmem Benzol).  $F$ : 88–89°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, mäßig löslich in Äther und kaltem Benzol, schwer in heißem Ligroin.

**[l- $\alpha$ -Oxy-propionyl]-aminoessigsäure, [l-Lactyl]-glycin**  $C_7H_9O_6N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycin, Wasser und Silbercarbonat (E. FISCHER, *B.* 40, 493). — Gibt mit 10%iger Schwefelsäure l-Milchsäure.

**[dl- $\alpha$ -Oxy-propionyl]-aminoessigsäure, [dl-Lactyl]-glycin**  $C_7H_9O_6N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [dl- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycin, Wasser und Silbercarbonat (E. FISCHER, *B.* 40, 493). — Krystalle (aus Essigester).  $F$ : 108,5–109,5° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in heißem Chloroform und Äther, leicht in Wasser mit ziemlich stark saurer Reaktion. — Liefert bei der Hydrolyse dl-Milchsäure.

**[akt.- $\alpha$ -Oxy-isovaleryl]-aminoessigsäure, [akt.- $\alpha$ -Oxy-isovaleryl]-glycin**  $C_7H_{11}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [d- $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-glycin in Wasser mit  $Ag_2O$  (E. FISCHER, SCHMIDLER, *B.* 41, 2899). — Sirup. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure aktive  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure. —  $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 5 H_2O$ . Platten (aus Wasser). Wird bei 100° unter 15–20 mm Druck über  $P_2O_5$  wasserfrei. Löslich in 10 Tln. Wasser.  $[a]^{20}_D$ : +48,7° (in Wasser; 0,1168 g wasserfreies Salz gelöst zu 1,6280 g).

**[ $\alpha$ -Oxy-isocaprohyl]-aminoessigsäure, [ $\alpha$ -Oxy-isocaprohyl]-glycin**  $C_8H_{13}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-glycin und alkoh. Trimethylamin-Lösung im Einschlußrohr bei 100° oder mit Pyridin und Wasser auf

dem Wasserbad (E. FISCHER, GLUUD, A. 369, 273). — Krystalle (aus heißem Chloroform). F: 109° (korr.). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform und Äther. —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Blaßblaue Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser).

f) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit Glycin hervorgehen.

**Aminoacetyl-aminoessigsäure, Glycyl-glycin**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 2.5-Dioxo-piperazin  $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 3587) durch Aufkochen mit konz.

Salzsäure (E. FISCHER, FOURNEAU, B. 34, 2870) oder besser durch Schütteln mit n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, B. 38, 607). Abscheidung als glycylglycin-N-carbonsaures Barium: SIEGFRIED, B. 39, 390. — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich, rasch erhitzt, ohne zu schmelzen, bei 215–220° (E. F., FOUR.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol; unlöslich in Äther (E. F., FOUR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 472,4 Cal. (E. F., WREDE, C. 1904 I, 1548). Glycylglycin löst frisch gefälltes Kupferoxyd zu einer tiefblauen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Eindampfen das in Wasser sehr leicht lösliche Kupfersalz in tiefblauen kleinen Prismen abscheidet (E. F., FOUR.). — Bei der Oxydation von Glycylglycin mit Calciumpermanganat entsteht Oxamidsäure-N-essigsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (POLLACK, B. Ph. P. 7, 17; KRAMER, B. 39, 4385). Glycylglycin liefert mit  $\alpha$ -Brom-isocaprolylchlorid und Natronlauge [ $\alpha$ -Brom-isocaprolyl]-glycylglycin, mit Benzoylchlorid in analoger Weise Benzoylglycylglycin (Syst. No. 920) (E. F., B. 38, 608). Bindung von  $\text{CO}_2$  durch Glycylglycin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, H. 54, 438. — Glycylglycin wird bei subkutaner Injektion vom Organismus des Kaninchens in Glycin übergeführt (ABDERHALDEN, BERGELL, H. 39, 10). Abbau im Organismus des Hundes: A., TERUUCHI, H. 47, 159. Hydrolyse durch wäßr. Rindaleberextrakt: A., T., H. 47, 466; durch das Extrakt der Dünndarmschleimhaut des Rindes: A., T., H. 49, 10; durch das Extrakt der Dünndarmschleimhaut des Schweins: EULER, H. 51, 218; durch die Preßsäfte aus Muskeln, Niere und Leber von Kaninchen (A., HUNTER, H. 48, 537); durch den Preßsaft aus Rindermuskeln, Hundemuskeln, Hundeniern, Hundeleber: A., T., H. 49, 4; durch den Darmsaft des Hundes: A., T., H. 49, 10. Hydrolyse durch Hefepreßsaft und Papayotin: A., T., H. 49, 21; durch den Preßsaft keimender Samen des Weizens und der Lupinen: A., SCHITTENHELM, H. 49, 26. Kinetik der Spaltung des Glycylglycins durch Erepsin: EULER, H. 51, 213; C. 1907 II, 1237. Glycylglycin konnte durch Pankreatin nicht gespalten werden (E. FISCHER, BERGELL, B. 36, 2598).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus 95%igem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Schwer löslich in starker Salzsäure (E. FISCHER, FOURNEAU, B. 34, 2871). —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{HNO}_3$ . Nadeln (aus Methylalkohol). Schwer löslich in Alkohol, Äther, löslich in Wasser und heißem Methylalkohol (DONK, R. 26, 212).

**Acetyl-glycyl-glycin**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Behandeln des Acetyl-glycyl-glycin-äthylesters (S. 373) mit verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, OTTO, B. 36, 2115). — Tafeln (aus Alkohol). F: 187–189° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, Aceton und Äther.

**Chloracetyl-glycyl-glycin**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl} = \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus salzsaurem Glycylglycin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (E. FISCHER, B. 37, 2500). Durch Behandeln von Chloracetyl-glycyl-glycinester (S. 373) mit n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, OTTO, B. 36, 2114). — Darst. Man löst 108 g gepulvertes Glycinanhydrid (2.5-Dioxo-piperazin, Syst. No. 3587) in 540 ccm 2 n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp., kühlt nach 15 Minuten stark ab, setzt unter Schütteln und Kühlung abwechselnd in 12 Portionen 120 g Chloracetylchlorid ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) und 260 ccm 5 n-Natronlauge innerhalb  $\frac{1}{4}$  Std. zu, übersättigt mit 5 n-Salzsäure und läßt nach Einimpfen einiger Kryställchen von Chloracetyl-glycyl-glycin einige Stunden bei 0° stehen; die Hauptmenge des Chloracetyl-glycyl-glycins scheidet sich aus, der Rest kann durch Einengen der Mutterlauge bei 15–20 mm gewonnen werden (E. FISCHER, B. 39, 2931). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 178–180° (korr.) unter Braunfärbung (E. F., O.). Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in Aceton, Chloroform und Äther (E. F., O.). — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° Diglycylglycin (S. 374) (E. F., O.; E. F., B. 36, 2983).

**[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycyl-glycin**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus d- $\alpha$ -Brom-propionsäure-chlorid und Glycylglycin (E. FISCHER, B. 41, 860). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 172°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther.  $[\alpha]_D^{25} + 29,7^\circ$  (in alkal. Lösung; 0,3602 g Substanz in 4,1890 g Lösung).

**[l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycyl-glycin**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Glycinanhydrid durch Behandlung mit l- $\alpha$ -Brom-propionylchlorid

und 2 n-Natronlauge unter Kühlung (E. F., B. 39, 2922). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 172° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Äther.

[dl- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycyl-glycin  $C_7H_{11}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Behandeln des [dl- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycyl-glycin-äthylesters (S. 373) mit n-Natronlauge in der Kälte (E. FISCHER, B. 36, 2986). Aus salzsaurem Glycyl-glycin in 2 n-Natronlauge und dl- $\alpha$ -Brom-propionylchlorid in Chloroform (E. F.). — Schmilzt bei 166–167° (korr.) unter schwacher Gelbfärbung. Löslich in 35 Tln. kaltem Wasser, schwer löslich in Aceton, Alkohol und Äther.

[ $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionyl]-glycyl-glycin  $C_7H_{10}O_4N_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus salzsaurem Glycylglycin und  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionylchlorid in n-Natronlauge unter starker Kühlung (E. FISCHER, B. 37, 2509). — Schief abgeschnittene Prismen (aus Wasser). F: 184° (korr.) (Zers.). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform. — Durch wäBr. Ammoniak wird alles Brom abgespalten.

[ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycyl-glycin  $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Behandeln des [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycyl-glycin-äthylesters (S. 373) mit n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, B. 36, 2989). Durch Behandeln von salzsaurem Glycylglycin mit  $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in alkal. Lösung bei 0° (E. F.). Man schüttelt Glycinanhydrid mit n-Natronlauge und setzt die erhaltene Lösung von Glycylglycin-Natrium mit  $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid und n-Natronlauge bei 0° um (E. FISCHER, B. 36, 608). — Nadeln (aus Wasser). F: 144–145° (korr.) (E. F., B. 36, 2989). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, weniger in Chloroform, kaltem Wasser, Äther und Petroläther (E. F., B. 36, 2989).

Bromacrylyl-glycyl-glycin  $C_7H_9O_4N_2Br = C_2H_5Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [ $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionyl]-glycyl-glycin-äthylester (S. 373) bei Einw. von n-Natronlauge (E. F., B. 37, 2511). — Prismen. F: 202° (korr.) (Zers.). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Reduziert in alkal. Lösung momentan  $KMnO_4$ . Verliert in ammoniakalischer Lösung schon in der Kälte Halogen.

$\alpha$ -Form des Carboxy-glycyl-glycins, unbeständiges Carboxy-glycyl-glycin, unbeständige Glycylglycin-carbonsäure  $C_5H_7O_4N_2 = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. LEUCHS, MANASSE, B. 40, 3235. — B. Aus Glycylglycin und  $CO_2$  in Gegenwart von Barytwasser (SIEGFRIED, B. 39, 399). —  $BaC_5H_7O_4N_2$ . Löslich in kaltem Wasser (S.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Bariumcarbonat und Glycylglycin (S.; S., LIEBERMANN, H. 54, 438; LEUCHS, B. 39, 861). Reagiert gegen Curcuma stark alkalisch (LEUCHS).

$\beta$ -Form des Carboxy-glycyl-glycins, beständiges Carboxy-glycyl-glycin, beständige Glycylglycin-carbonsäure  $C_5H_7O_4N_2 = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. LEUCHS, MANASSE, B. 40, 3235. — B. Durch Kochen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Carbäthoxyglycylglycinäthylester  $C_5H_9O_4N_2 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$  (S. 373, 374) mit n-Natronlauge (E. FISCHER, B. 35, 1097; 36, 2097). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 208° (korr.) (Gasentwicklung). Löslich in warmem Wasser, viel schwerer in Alkohol; fast unlöslich in Äther. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 473,7 Cal. (E. FISCHER, WREDE, C. 1904 I, 1548). Vermag (in Gegenwart von Kalkmilch) keine Kohlensäure zu binden (SIEGFRIED, LIEBERMANN, H. 54, 439). —  $BaC_5H_7O_4N_2 + 2H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Gleich schwer löslich in kaltem und in heißem Wasser (ca. in 90 Tln.) (LEUCHS, B. 39, 861). Die wäBr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, nicht aber gegen Curcuma (LEUCHS). Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert (LEUCHS).

Carbäthoxy-glycyl-glycin  $C_7H_{11}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch 1-stdg. Stehenlassen einer Lösung von 5 g  $\alpha$ -Carbäthoxyglycyl-glycin-äthylester (S. 373) in 20 ccm Wasser mit 23 ccm n-Natronlauge, Zufügen von 23 ccm n-Salzsäure und Eindampfen im Vakuum auf 20 ccm (E. FISCHER, B. 35, 1096). — Nadelchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt gegen 140° (korr.), zersetzt sich gegen 200° unter Gasentwicklung; sehr leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in Alkohol; reduziert siedende ammoniakalische Silberlösung (E. F., B. 35, 1097). Reagiert mit Thionylchlorid bei 35–40° lebhaft unter Bildung eines amorphen rotgefärbten Chlorids (E. F., C. 1903 I, 1303; B. 36, 2099). — Kupfersalz. Hellgrüne Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (E. F., B. 35, 1097). — Silbersalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich (E. F., B. 35, 1097).

Carbonyl-bis-[glycyl-glycin]  $C_8H_{11}O_4N_4 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifen des Carbonyl-bis-[glycylglycin-äthylesters] (S. 374) mit verd. Natronlauge (E. FISCHER, B. 35, 1102). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 232°

(korr.) unter Aufschäumen. Löslich in etwa 10 Tln. heißem Wasser, schwerer in Alkohol, Eisessig, Benzol, Äther. — Silbersalz. Kleine Prismen (aus Wasser). Sehr wenig löslich.

**Aminoacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Glycyl-glycin-äthylester**  $C_6H_{11}O_5N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht durch Sättigen einer gekühlten Suspension von 10 g Glycinanhydrid  $H_2C \cdot NH \cdot CO$  (Syst. No. 3587) in 270 ccm

absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff und rasches Erhitzen zum Sieden (E. FISCHER, FOURNEAU, B. 34, 2872). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 88–89° (korr.) (E. F., FOUR.). In Wasser mit alkal. Reaktion sehr leicht löslich; sehr leicht löslich auch in Chloroform und Alkohol, schwerer in Aceton, ziemlich schwer in Äther (E. F., FOUR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 805,3 Cal. (E. F., WREDE, C. 1904 I, 1548). — Geht beim Aufbewahren der wäßr. Lösung, sowie bei der Einw. von alkoh. Ammoniak oder Natrium-äthylat in Glycinanhydrid über; auch beim Erhitzen auf 190° entsteht Glycinanhydrid, neben kleinen Mengen des Triglycylglycin-äthylesters (S. 377) (E. F., FOUR., B. 34, 2873). Gibt mit salpetriger Säure Diazoacetyl-aminoessigsäureäthylester  $N_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3642) (CURTIUS, DARAPSKY, B. 39, 1374). —  $C_6H_{11}O_5N_2 + HCl$ . Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 182° (korr.) unter Zers.; leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (E. F., FOUR.).

**Acetyl-glycyl-glycin-äthylester**  $C_8H_{14}O_6N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch 5 Minuten langes Erwärmen von 1 Tl. Glycyl-glycin-äthylester mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid (E. FISCHER, B. 35, 1101). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Äther.

**Chloracetyl-glycyl-glycin-äthylester**  $C_6H_{10}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chloracetylchlorid und Glycyl-glycin-äthylester in Chloroform (E. FISCHER, OTTO, B. 36, 2113). Aus 2 g Diazoacetyl-glycyl-glycin-äthylester  $N_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3642) in 50 ccm absol. Alkohol und 6 g alkoh. Salzsäure (enthaltend 1,6 g HCl) (CURTIUS, THOMPSON, B. 39, 1381). — Krystalle. F: 153–154° (korr.) (E. F., O.), 151° (C. TH.). Löslich in Aceton und Chloroform, sehr wenig löslich in Äther (C. TH.). — Liefert beim Erhitzen mit  $NH_3$  auf 100° eine farblose, in Wasser schwer lösliche Masse, die starke Biuret-Reaktion gibt (E. F., O.).

**Dijodoacetyl-glycyl-glycin-äthylester**  $C_6H_{10}O_5N_2I_2 = CHI_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man suspendiert fein gepulverten Diazoacetyl-glycyl-glycin-äthylester in absol. Alkohol und trägt Jod ein (CURTIUS, THOMPSON, B. 39, 1380). — Gelbliche Nadelchen (aus heißem Alkohol). Schmilzt bei 169° zu einer braunen Flüssigkeit. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Äther.

**[ $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycyl-glycin-äthylester**  $C_8H_{15}O_6N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Glycyl-glycin-äthylester und  $\alpha$ -Brom-propionylbromid in Chloroform (E. FISCHER, B. 36, 2985). — Vierseitige schiefe Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 135–136° (korr.). Leicht löslich in heißem Chloroform, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Petroläther.

**[ $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionyl]-glycyl-glycin-äthylester**  $C_8H_{13}O_6N_2Br_2 = CH_3 \cdot Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus einer Lösung von Glycyl-glycin-äthylester in Chloroform und einer äther. Lösung von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionylchlorid (E. FISCHER, B. 37, 2510). — Prismen (aus 20 Tln. heißem Wasser). F: 150–152° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und siedendem Essigester, schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Natronlauge Bromacrylyl-glycyl-glycin.

**[ $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-glycyl-glycin-äthylester**  $C_{12}H_{21}O_6N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Vermischen einer gekühlten Lösung von Glycyl-glycin-äthylester in Chloroform mit  $\alpha$ -Brom-isocaprohylchlorid in Chloroform (E. FISCHER, B. 36, 2988). Man schüttelt 3 g [ $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-glycin und 20 ccm Acetylchlorid nach Zusatz von 3 g  $PCl_5$  10–15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temp. bis zur klaren Lösung, verdampft die mit Eis abgekühlte Flüssigkeit mittels einer Luftpumpe rasch bei ca. 0,3 mm, löst den zurückbleibenden Sirup in Äther und tröpfelt in eine absol.-äther., stark gekühlte Lösung von überschüssigem Glycinäthylester ein (E. FISCHER, B. 37, 3070). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124–125° (korr.) (E. F., B. 36, 2989). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol Benzol und Petroläther (E. F., B. 36, 2989).

**$\alpha$ -Form des Carbäthoxy-glycyl-glycin-äthylesters,  $\alpha$ -[Carbäthoxyglycylglycin-äthylester]**  $C_8H_{15}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Bezeichnung vgl. E. FISCHER, B. 36, 2996. Zur Konstitution vgl. LEUCES, MANASSE, B. 40, 3235. — B.

Durch Zufügen von Sodalösung zu einer gekühlten, wäBr., mit Chlorameisensäureäthylester versetzten Lösung von Glycylglycin-äthylester (E. FISCHER, FOURNAU, *B.* 34, 2875). Das aus Carbäthoxy-glycin und Thionylchlorid entstehende Chlorid  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$  wird mit Glycinäthylester in Gegenwart von Äther behandelt (E. FISCHER, OTTO, *B.* 36, 2110). — Spieße (aus wenig Wasser), flache Prismen oder Spieße (aus Essigester + Petroläther). F: 87° (korr.) (E. F., FOUR.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, schwerer in Äther (E. F., FOUR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1123,2 Cal. (E. F., WREDE, *C.* 1904 I, 1548). — Bei der Einw. von verflüssigtem Ammoniak entsteht Carbäthoxy-glycyl-glycin-amid  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 376) (E. FISCHER, *B.* 35, 1096). Wird bei der Verseifung durch Kochen mit n-Natronlauge in die beständige Glycylglycincarbonensäure (S. 372) umgewandelt (E. F., *B.* 35, 1097; L., M., *B.* 40, 3236).

Verbindung  $C_2H_{11}O_4N_3$  [Guanidinsalz eines Glycylglycincarbonensäureanhydrids (?)  $CH_2N_2 + C_2H_5O_2N_2$  (?)]. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung des  $\alpha$ -Carbäthoxyglycylglycinäthylesters mit Guanidin auf 100° (E. FISCHER, *B.* 35, 1099). — Prismen (aus 30 Tln. Methylalkohol). F: 224°. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion.

$\beta$ -Form des Carbäthoxy-glycyl-glycin-äthylesters,  $\beta$ -[Carbäthoxyglycylglycin-äthylester]  $C_2H_5 \cdot O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Bezeichnung vgl. E. FISCHER, *B.* 36, 2096. Zur Konstitution vgl. LEUCHS, MANASSE, *B.* 40, 3235. — *B.* Durch Kochen der beständigen Glycylglycincarbonensäure (S. 372) mit einer gesättigten Lösung von HCl in absol. Alkohol (E. FISCHER, *C.* 1903 I, 1303; *B.* 36, 2097). — Farblose Prismen (aus absol. Alkohol). F: 148–150° (korr.) (E. F.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther (E. F.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1094,8 Cal. (E. F., WREDE, *C.* 1904 I, 1548). — Wird durch Kochen mit n-Natronlauge in die beständige Glycylglycincarbonensäure zurückverwandelt (E. F.). Liefert mit verflüssigtem Ammoniak  $\beta$ -Carbaminylglycylglycinamid (S. 376) (E. F.).

Carbaminyl-glycyl-glycin-äthylester  $C_2H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 3 g salzsaurem Glycylglycin-äthylester und 1,25 g Kaliumcyanat in 6 ccm Wasser (E. FISCHER, *B.* 35, 1099). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 165° (korr.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, schwerer in Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther (E. F., *B.* 35, 1099). — Liefert mit verflüssigtem Ammoniak  $\alpha$ -Carbaminylglycylglycinamid (S. 376) (E. F., *B.* 36, 2098).

Carbonyl-bis-[glycyl-glycin-äthylester]  $C_{12}H_{20}O_8N_4 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Zu einer wäBr., stark gekühlten Lösung von salzsaurem Glycylglycinäthylester fügt man abwechselnd Phosgen in Toluol und Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 35, 1101). — Stäbchen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 233° unter Gasentwicklung. Löslich in ca. 90 Tln. siedendem Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol.

Oxyacetyl-glycyl-glycin-äthylester  $C_2H_{14}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man kocht 2 g Diazoacetyl-glycyl-glycin-äthylester (Syst. No. 3642) 15 Minuten mit 50 ccm Wasser (CURTIUS, THOMPSON, *B.* 39, 1381). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Acetoxyacetyl-glycyl-glycin-äthylester  $C_{10}H_{18}O_6N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man trägt 1,5 g Diazoacetyl-glycyl-glycin-äthylester in 2 g Eisessig allmählich ein (CURTIUS, THOMPSON, *B.* 39, 1381). — Gelbliche federförmige Gebilde (aus Alkohol). F: 124°. Löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Aceton, sehr wenig löslich in Ligroin und Äther.

Diglycylglycin  $C_6H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Aus Chloracetyl-glycyl-glycin und 25%igem wäBr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp., neben Glycinanhydrid (E. FISCHER, *B.* 37, 2500; vgl. E. F., OTTO, *B.* 36, 2114; E. F., *B.* 36, 2983). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). Schmilzt gegen 246° (korr.) unter Zers. und vorheriger (215°) Gelbfärbung; leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in verd. Salzsäure (E. F., *B.* 36, 2984). Die wäBr. Lösung reagiert neutral; löst Kupferoxyd mit blauer Farbe in der Hitze; liefert in Lösung mit NaOH und  $CuSO_4$  einen grünen kristallinischen Niederschlag; wird in schwefelsaurer Lösung durch Phosphorwolframsäure amorph gefällt (E. F., *B.* 36, 2984). — Wird durch Salzsäure (D: 1,19) bei 25° in Glycin und Glycylglycin gespalten (E. F., ABDERHALDEN, *B.* 40, 3561). Bindung von  $CO_2$  durch Diglycylglycin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* 54, 443. — Abbau im Organismus des Hundes: A., TERBUCH, *H.* 47, 161). Abbau durch Rinderblutplasma: A., MC LESTER, *H.* 55, 371; durch rote Blutkörperchen des Rindes: A., MANWABING, *H.* 55, 377; durch Plasma und Serum des Pferdeblutes: A., OPFLER, *H.* 58, 295; durch den Preßsaft von Schweineaugenlinsen: A., LUSSANA, *H.* 55, 391; durch den Preßsaft von Kälberhirn: A., LU., *H.* 55, 393. Abbau durch den Preßsaft von *Psalliota campestris*: A., RILLER, *H.* 55, 395.

**Diglycylglycin-methylester**  $C_7H_{13}O_4N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Diglycylglycin und Methylalkohol beim Einleiten von HCl ohne Kühlung; man zerlegt das Salz mit methylalkoh. Natriummethylat (E. FISCHER, *B.* 39, 469). — Nadeln oder Prismen (aus Chloroform + Äther). *F:* gegen 111° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Chloroform, sehr wenig löslich in Äther. Reagiert auf Lackmus alkalisch. — Gibt beim Erhitzen auf 100° Pentaglycylglycinmethylester neben einem zweiten, amorphen Kondensationsprodukt. —  $C_7H_{13}O_4N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Methylalkohol). Sintert bei 200°; schmilzt bei 204° (korr.) unter Aufschäumen.

**Diglycylglycin-äthylester**  $C_9H_{17}O_4N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Behandeln von Diglycylglycin mit alkoh. Salzsäure (E. F., *B.* 36, 2984). — Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser (E. F., *B.* 37, 2501). —  $C_9H_{17}O_4N_2 + HCl$ . Seideglänzende Nadeln (CURTIUS, THOMPSON, *B.* 39, 1379); Tafeln (aus heißem Alkohol) (E. F., *B.* 36, 2985). *F:* 214–219° (korr.) (Braunfärbung); leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (E. F.).

**Chloroacetyl-diglycylglycin**  $C_7H_{11}O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Aus Diglycylglycin und Chloroacetylchlorid in alkal. Lösung (E. FISCHER, *B.* 37, 2501). — Vierseitige schiefe Tafeln (aus Wasser). *F:* 224° (korr.). Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol; die Löslichkeit nimmt dann gradweise ab für Aceton, Chloroform, Essigester und Äther. — Gibt mit der 5-fachen Menge 25%igen wäßr. Ammoniaks bei 100° Triglycylglycin.

**Diodoacetyl-diglycylglycin-äthylester**  $C_{10}H_{15}O_4N_2I_2 = CHI_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Diazoacetyl-diglycylglycin-äthylester  $N_2CH \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und alkoh. Jodlösung auf Zusatz von Äther (CURTIUS, *B.* 37, 1296). — *F:* 190° (Zern.). Färbt sich am Licht bald gelb.

**[d-α-Brom-propionyl]-diglycylglycin**  $C_9H_{14}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Aus Diglycylglycin mit d-α-Brom-propionylchlorid in Äther in Gegenwart von 2 n-Natronlauge (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKY, *B.* 41, 2850). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich gegen 183° braun, schmilzt gegen 189,5° (korr.) (Zern.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Aceton, Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform. — Mit wäßr. Ammoniak entsteht [d-Alanyl]-diglycylglycin (S. 383).

**[dl-α-Brom-propionyl]-diglycylglycin**  $C_9H_{14}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Beim Verseifen des [dl-α-Brom-propionyl]-diglycylglycin-äthylester (s. u.) mit n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 41, 863). Aus Diglycylglycin, dl-α-Brom-propionylbromid und 2 n-Natronlauge (E. F.). — Kugelige Formen. Die aus dem Ester erhaltene Säure schmilzt bei 176° (korr.), die aus Diglycylglycin gewonnene Säure schmilzt bei 180° (korr.) zu einer gelben Flüssigkeit, die sich unter Schäumen zersetzt. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Essigester und Aceton.

**[dl-α-Brom-propionyl]-diglycylglycin-äthylester**  $C_{11}H_{18}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man führt [dl-α-Brom-propionyl]-glycylglycin mit  $PCl_5$  in Gegenwart von Acetylchlorid in das entsprechende Chlorid über und setzt dieses in Chloroform mit Glycinäthylester um (E. FISCHER, *B.* 41, 862). — Nadelchen (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 189° (korr.), ohne zu schmelzen.

**[d-α-Brom-isocaproonyl]-diglycylglycin**  $C_{12}H_{20}O_4N_2Br = (CH_2)_4 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Aus Diglycylglycin und d-α-Brom-isocaproonylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 39, 2907). — Nadeln (aus heißem Wasser). Sintert bei 163° (korr.), schmilzt bei 168–169° (korr.) zu einer gelben Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, leicht in Aceton, sehr wenig in Essigester.  $[\alpha]_D^{25} = +31,98^\circ$  (in alkal. Lösung; 0,3452 g Substanz gelöst in 2,5 ccm Wasser und 1,1 ccm n-NaOH zu 4,0384 g Gesamtlösung).

**[dl-α-Brom-isocaproonyl]-diglycylglycin**  $C_{12}H_{20}O_4N_2Br = (CH_2)_4 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Aus [dl-α-Brom-isocaproonyl]-diglycylglycin-äthylester (s. u.) durch Schütteln mit verd. Natronlauge (E. F., *B.* 38, 611). — Krystalle (aus heißem Wasser), Nadelchen (aus Alkohol oder warmem Aceton). *F:* 168° (korr.) (schwache Braunfärbung). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aceton, sehr wenig in Äther und Chloroform. — Liefert mit wäßr. Ammoniak [dl-Leucyl]-diglycylglycin.

**[dl-α-Brom-isocaproonyl]-diglycylglycin-äthylester**  $C_{14}H_{24}O_4N_2Br = (CH_2)_4 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man gibt zu einem Gemisch von [α-Brom-isocaproonyl]-glycylglycin und Acetylchlorid  $PCl_5$  und trägt das erhaltene Chlorid in eine verd. äther. Lösung von überschüssigem Glycinäthylester ein (E. FISCHER, *B.* 38, 610). Man gibt  $PCl_5$  zu einem Gemisch von [d-α-Brom-isocaproonyl]-glycin und Acetylchlorid und trägt die äther. Lösung des erhaltenen Chlorids in eine eingekühlte Chloroform-Lösung von Glycylglycinäthylester ein (E. F.). — Knollenartige Aggregate (aus heißem Wasser); Nadeln



(aus heißem Alkohol). F: 184,5° (korr.) (schwache Gelbfärbung). Leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Verseifen [dl- $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-diglycylglycin.

[dl- $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-diglycylglycylchlorid  $C_{13}H_{21}O_4N_2ClBr = (CH_2)_5CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-diglycylglycin beim Schütteln mit Acetylchlorid und  $PCl_5$  (E. F., B. 39, 456). — Farbloses Pulver. Empfindlich gegen Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol unter Erwärmung.

Carboxy-glycyl-glycin-amid, Glycylglycinamid-carbonsäure  $C_6H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Schütteln einer Lösung von 5 g Carbäthoxy-glycyl-glycin-amid (s. u.) in 35 ccm warmem Wasser mit 26 ccm n-Natronlauge (E. FISCHER, B. 35, 1098). — Blättchen oder Prismen (aus wenig Wasser). Schmilzt gegen 195° (korr.) unter Zers. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol. — Gibt die Biurettreaktion nicht (E. F., B. 35, 1105).

Carbäthoxy-glycyl-glycin-amid  $C_{11}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution s. E. F., B. 35, 1095. — B. Aus  $\alpha$ -Carbäthoxyglycylglycinäthylester (S. 373) durch Einw. von verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. oder von bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak bei 100° (E. F., FOURNEAU, B. 34, 2876). — Blättchen (aus wenig Wasser oder Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 183° unter Zers. Schwer löslich in Äther. — Reduziert heiße alkal.-ammoniakal. Silberlösung. Gibt mit Natronlauge und wenig Kupfersalz eine schön rotviolette Färbung (vgl. E. F., B. 35, 1105).

$\alpha$ -Form des Ureidoacetyl-glycin-amids,  $\alpha$ -[Carbaminylglycylglycinamid]  $C_6H_{10}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Carbaminyl-glycyl-glycinäthylester (S. 374) und verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, C. 1903 I, 1303; B. 36, 2098). — Schief abgeschnittene Prismen (aus Wasser). F: 210° (korr.) (Zers.). Leichter löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform als die isomere  $\beta$ -Form. — Gibt mit Alkali und Kupfersalzen blauviolette Färbung.

$\beta$ -Form des Ureidoacetyl-glycin-amids,  $\beta$ -[Carbaminylglycylglycinamid]  $C_6H_{10}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (?). B. Aus  $\beta$ -Carbäthoxyglycyl-glycinäthylester (S. 374) und verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (E. F., C. 1903 I, 1303; B. 36, 2097). — Farblose Krystalle (aus Wasser). Schmilzt gegen 246° (korr.) (Zers.; vorher Braunfärbung). Sehr leicht löslich in starker Salzsäure und Salpetersäure. Reagiert in wäbr. Lösung neutral und schmeckt schwach süß. — Gibt in wäbr. Lösung mit Kupfersulfat und Alkali eine reinblaue Färbung. Gibt mit Platinchlorid eine krystallinische Fällung.

Carbonyl-bis-[glycyl-glycin-amid]  $C_{11}H_{18}O_4N_4 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . B. Durch Einw. von verflüssigtem Ammoniak auf den Carbonyl-bis-[glycyl-glycinäthylester] (E. F., B. 35, 1102). — Nadelchen (aus 50 Tln. heißem Wasser + etwas Ammoniak). Schmilzt gegen 270° (korr.) (Gasentw.). Gibt die Biurettreaktion.

Carboxy-diglycylglycin, Diglycylglycin-carbonsäure  $C_{11}H_{18}O_5N_2 = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch 8-stdg. Erwärmen der alkal. Lösung von  $\alpha$ -Carbäthoxydiglycylglycinäthylester (s. u.) auf 80° (E. F., C. 1903 I, 1303; B. 36, 2101). — Schiefe Tafeln (aus Wasser). F: 210° (korr.) (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Reagiert in wäbr. Lösung stark sauer und löst Kupferoxyd.

Carbäthoxy-diglycylglycin  $C_{11}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des  $\alpha$ -Carbäthoxydiglycylglycinäthylesters (s. u.) mit n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. F., C. 1903 I, 1303; B. 36, 2100). Durch Behandeln von Diglycylglycin mit n-Natronlauge und Chlorameisensäureäthylester bei 0° (E. F., B. 36, 2985). — Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 212–214° (korr.) nach vorheriger Sinterung. Schwer löslich in heißem Alkohol und Chloroform, löslich in der 3-fachen Menge heißen Wassers mit stark saurer Reaktion. — Die wäbr. Lösung löst Kupferoxyd und gibt mit Alkali und Kupferoxyd kräftige violettblaue Färbung. Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen farblosen krystallinischen Niederschlag.

$\alpha$ -Form des Carbäthoxy-diglycylglycin-äthylesters,  $\alpha$ -[Carbäthoxydiglycylglycinäthylester] (zur Bezeichnung vgl. E. FISCHER, B. 36, 2096)  $C_{17}H_{26}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man gießt die Chloroformlösung des  $\alpha$ -Carbäthoxy-glycylglycin und Thionylchlorid entstehenden amorphen Chlorids in die Chloroformlösung von Glycinäthylester unter Kühlung ein (E. FISCHER, C. 1903 I, 1303; B. 36, 2099). Das aus Carbäthoxy-glycin und Thionylchlorid entstehende Chlorid wird mit Glycylglycin-äthylester behandelt (E. F., B. 36, 2100; E. F., OTTO, B. 36, 2110). — Nadeln (aus verd. warmem Alkohol). F: 163–164° (korr.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Gibt mit Kupfersalzen und Alkali eine rotstichig blauviolette Färbung.

$\beta$ -Form des Carbäthoxy-diglycylglycin-äthylesters,  $\beta$ -[Carbäthoxydiglycylglycinäthylester] (zur Bezeichnung vgl. E. FISCHER, B. 36, 2096)  $C_{17}H_{26}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot$

$[\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Veresterung von Diglycylglycino-carbonsäure (S. 376) mit alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, *C.* 1903 I, 1303; *B.* 36, 2102). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). *F.*: 148–150° (korr.). Leichter löslich als die isomere  $\alpha$ -Form. Gibt mit Alkali und Kupfersalzen rein blaue Färbung.

Oxyacetyl-diglycylglycin-äthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Erwärmen des Diazoacetyl-diglycylglycin-äthylesters (Syst. No. 3642) mit Wasser (CURTIUS, *B.* 37, 1297). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol).

Carboxy-diglycylglycin-amid, Diglycylglycin-amid-carbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Durch Verseifung des Carbäthoxy-diglycylglycin-amids (s. u.) mit verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, *C.* 1903 I, 1303; *B.* 36, 2102). — Schiefe Tafeln (aus Wasser). *F.*: 230–234° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Reagiert in wäßr. Lösung sauer und gibt mit Alkali und Kupfersalzen blauviolette Färbung.

Carbäthoxy-diglycylglycin-amid  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot [\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Durch Behandeln des  $\alpha$ -Carbäthoxydiglycylglycinäthylesters (S. 376) mit verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (E. F., *C.* 1903 I, 1303; *B.* 36, 2101). — Prismen oder Platten (aus Wasser). *F.*: ca. 235° (korr.). Sehr wenig löslich in absol. Alkohol, löslich in 6 Tln. kochenden Wassers. Gibt mit Alkali und Kupfersalzen rotviolette Färbung.

Triglycylglycin  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von Chloracetyl-diglycylglycin mit der 5-fachen Menge 25%igen wäßr. Ammoniaks auf 100°, neben wenig Glycinanhydrid (E. FISCHER, *B.* 37, 2502). Das Kupfersalz entsteht beim Kochen von salzsaurem Triglycylglycin-äthylester in Wasser mit Kupferhydroxyd (CURTIUS, *B.* 37, 1294). — Farbloses krystallinisches Pulver (aus Wasser + Alkohol). Zeigt keinen Schmelzpunkt, beginnt bei 220° sich zu zersetzen (E. F.). In Wasser schwerer löslich als die einfachen Polypeptide des Glycins; die wäßr. Lösung reagiert sehr schwach sauer und ist fast geschmacklos (E. F.). Gibt in alkal. Lösung mit Kupfersalzen Binurfärbung; auch die wäßr. Lösung nimmt beim Erwärmen Kupferoxyd mit blauvioletter Farbe auf (E. F.). Bindung von  $\text{CO}_2$  durch Triglycylglycin in Gegenwart von Kalkmilch: SIMONFRIED, LIEBERMANN, *H.* 54, 444. — Abbau durch das Plasma und das Serum des Pferdebutes: ABDERHALDEN, OPFLER, *H.* 53, 295. —  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Anisotrope hellblaue Täfelchen. *F.*: 158–159°. Leicht löslich in Wasser; die hellblaue Lösung färbt sich mit NaOH intensiv rot, auf Zusatz von Säuren verschwindet die Farbe (C.).

Triglycylglycin-methylester  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von HCl in eine eingekühlte Lösung von Triglycylglycin in der 10-fachen Menge Methylalkohol (E. FISCHER, *B.* 39, 2926). — Glänzende Nadelchen oder dünne Prismen (aus Methylalkohol). Färbt sich gegen 200° gelb, zersetzt sich bei 240° unter Schwarzfärbung. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, ziemlich leicht löslich in heißem Methylalkohol, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Beim Erhitzen auf 100° beständig. Gibt starke Biuretfärbung. —  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_4 + \text{HCl}$ . Blättchen. Schmilzt bei 198–200° (korr.) unter Schäumen.

Triglycylglycin-äthylester, „Biuretbase“  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus reinem Glycinäthylester, mit dem dritten Teil absol. Äther vermischt, durch wochenlanges Stehenlassen unter Luftabschluß (CURTIUS, *B.* 37, 1286; vgl. CURTIUS, *B.* 16, 755; C., GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 170). Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen des Triglycylglycins mit heiß gesättigter alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 37, 2504). — Schwach anisotrope Täfelchen (aus Wasser). Wird bei 100° nicht verändert (E. F., *B.* 39, 2927). Sintert bei 218°, zersetzt sich gegen 270° unter starker Schwärzung, ohne zu schmelzen (C., *B.* 37, 1290). Leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (C., *B.* 37, 1291). Zieht an der Luft Kohlensäure an (C.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (C.). — Gibt in 10%iger wäßr. Lösung allgemeine Reaktionen der Eiweißkörper (C.). Wird durch Pankreasferment unter Bildung von Glycin hydrolysiert (E. FISCHER, ABDERHALDEN, *C.* 1905 I, 923; *H.* 46, 72; vgl. SCHWARZSCHILD, *H. P.* 4, 166; E. F., BERGELL, *B.* 36, 2607). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_4 + \text{HCl}$ . Anisotrope Täfelchen (aus heißem Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 192–193° (C., *B.* 37, 1293), 212°–214° (korr.) (E. F., *B.* 37, 2505). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (C.). — Pikratsäure, Syst. No. 523. —  $2 \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_4 + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Schwach anisotrope, orangefarbene Tafeln. *F.*: 112° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und indifferenten Solvenzien (C., *B.* 37, 1294).

Triglycylglycin-amid  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Man erhitzt gepulverten Triglycylglycin-methylester mit methylalkoh. Ammoniak auf 90–100° (E. FISCHER, *B.* 40, 3713). — Nadelchen (aus Wasser + Methylalkohol). Hat

keinen bestimmten Schmelzpunkt; beginnt bei 225° zu sintern und färbt sich dunkel. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion; sehr wenig löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther. Gibt die Biuretreaktion. Wird aus ziemlich konz. wäßr. Lösung durch Phosphorwolframsäure in Gegenwart von  $H_2SO_4$  gefällt. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**Chloracetyl-triglycylglycin**  $C_{10}H_{18}O_6N_4Cl = CH_3Cl \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Triglycylglycin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (E. F., B. 37, 2507). — Mikrokristallinisches farbloses Pulver (aus siedendem Wasser). F: 256° (korr.) (Gasentwicklung). Schmeckt und reagiert sauer. Gibt mit Alkali und Kupfersalzen blauviolette Färbung. — Liefert beim 1-stdg. Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (D: 0,91) auf 100° Tetraglycylglycin.

**[ $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-triglycylglycin**  $C_{14}H_{26}O_8N_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-diglycylglycylchlorid und Glycin in n-Natronlauge, die bis zum Gefrieren abgekühlt ist (E. F., B. 39, 458). — Plättchen (aus Wasser). Färbt sich bei 212° (korr.) braun, schmilzt bei 218° (korr.) unter Zers.

**[ $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-triglycylglycin-äthylester**  $C_{16}H_{28}O_8N_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-diglycylglycylchlorid und Glycinäthylester in Chloroform (E. F., B. 39, 457). — Nadelchen (aus 20 Tln. heißem Eisessig und dem 3-fachen Volumen heißen Wassers). Wird bei 235° (korr.) braun; schmilzt bei 241° (korr.) unter Gasentwicklung. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester. Wird durch Alkali nur schwer verseift.

**Carboxy-triglycylglycin**, Triglycylglycin-carbonsäure  $C_9H_{16}O_7N_4 = HO \cdot C \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen des Carbäthoxy-triglycylglycin-äthylesters (s. u.) mit n-Natronlauge (etwas mehr als 2 Mol.) bei gewöhnlicher Temp. (E. F., C. 1903 I, 1303; B. 36, 2104). — F: 235° (korr.) (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Reagiert in wäßr. Lösung stark sauer und gibt mit Alkali und Kupfersalzen blauviolette Färbung.

**Carbäthoxy-triglycylglycin-äthylester**  $C_{11}H_{20}O_8N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Behandeln des aus Carbäthoxy-glycylglycin mit Thionylchlorid entstehenden Chlorids mit Glycylglycinäthylester in Chloroform (E. F., C. 1903 I, 1303; B. 36, 2103). — Schief abgeschnittene Prismen (aus Wasser). F: 235–236°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

**Carbäthoxy-triglycylglycin-amid**  $C_{11}H_{19}O_8N_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Behandeln des Carbäthoxy-triglycylglycin-äthylesters mit verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (E. F., C. 1903 I, 1303; B. 36, 2104). — F: 275° (korr.) (Zers.). Gibt mit Alkali und Kupfersalz rotviolette Färbung.

**Tetraglycylglycin**  $C_{10}H_{17}O_6N_5 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch 1-stdg. Erhitzen von Chloracetyl-triglycylglycin mit Ammoniak (D: 0,91) auf 100° (E. FISCHER, B. 37, 2507). — Farbloses lockeres Pulver. Bräunt sich gegen 240° und zersetzt sich bei höherer Temp., ohne zu schmelzen (E. F.). In Wasser weniger leicht löslich als Triglycylglycin; fast unlöslich in Alkohol, Äther usw.; leicht löslich in Alkali und in Mineralsäuren (E. F.). — Gibt mit Alkali und Kupfersalzen starke Biuretfärbung (E. F.). Gibt bei der Hydrolyse mit Pankreasferment Glycin (E. F., ABDERHALDEN, C. 1905 I, 923; H. 46, 72).

**[ $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-tetraglycylglycin**  $C_{14}H_{26}O_8N_5Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man führt Glycinanhydrid durch n-Natronlauge in Glycylglycin über, neutralisiert überschüssiges Alkali durch n-Salzsäure, kühlt bis zur Eisbildung und trägt unter Schütteln und Kühlen [dl- $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-diglycylglycylchlorid und dann n-Natronlauge ein (E. FISCHER, B. 39, 459). — Kristallinisches Pulver (aus Wasser). Bräunt sich bei 230° (korr.), schmilzt bei 237° (korr.) unter Gasentwicklung. Löslich in 40–50 Tln. heißem Wasser und in heißem Eisessig; 1 g löst sich in ca. 2 l heißem Alkohol.

**[ $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-tetraglycylglycylchlorid**  $C_{14}H_{25}O_8N_5ClBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus fein gepulvertem und gesiebtem [ $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-tetraglycylglycin, Acetylchlorid und 3 Mol.-Gew.  $PCl_5$  (E. F., B. 39, 2897).

**Pentaglycylglycin**  $C_{11}H_{19}O_6N_5 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Pentaglycylglycin-methylester durch verd. wäßr. Natronlauge (E. FISCHER, B. 39, 471). — Weißes körniges Pulver (aus ammoniakalischer Lösung durch Wegkochen des  $NH_3$ ). Bräunt sich gegen 256° (korr.), zersetzt sich bei höherer Temp., ohne zu schmelzen; unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Wasser; sehr leicht löslich in verd. Alkalien; leicht löslich in verd. Mineralsäuren bei gelindem Erwärmen (E. F.). — Wird durch Einw. von Salzsäure (D: 1,19) bei 16° hydrolysiert unter Bildung von Glycin und Glycylglycin (E. F., ABDERHALDEN, B. 40, 3562). Die alkal. Lösung gibt starke Biuretreaktion (E. F.). —  $C_{11}H_{19}O_6N_5 + HNO_3$ . Nadelchen. F: 240° (korr.) (Gasentwicklung) (E. F., B. 39, 473).

**Pentaglycylglycin-methylester**  $C_{25}H_{43}O_7N_5 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen des Diglycylglycin-methylesters auf  $100^\circ$ , neben einem amorphen Kondensationsprodukt (E. FISCHER, B. 39, 471). — Weiß. Zersetzt sich zwischen  $200^\circ$  und  $300^\circ$ . Löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. Löslich in warmen, verd. Mineralsäuren; ziemlich löslich in verd., wäßr. Alkalien. Geht beim Erhitzen auf  $100^\circ$  allmählich in eine amorphe, in Wasser unlösliche Verbindung über. Wird von wäßr. Alkalien verseift.

**[ $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-pentaglycylglycin**  $C_{25}H_{41}O_7N_5Br = (CH_2)_4CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [di- $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-diglycylglycylchlorid und Diglycylglycin in n-Natronlauge (E. F., B. 39, 461). — Farblose knollige Aggregate (aus Wasser). F:  $250^\circ$  (korr.) (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

**[ $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-pentaglycylglycylchlorid**  $C_{25}H_{41}O_7N_5ClBr = (CH_2)_4CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus fein pulverisiertem, gesiebttem [ $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-pentaglycylglycin, Acetylchlorid und 4 Mol.-Gew.  $PCl_5$  (E. F., B. 39, 2898).

**[d- $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-hexaglycylglycin**  $C_{28}H_{45}O_8N_6Br = (CH_2)_4CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Triglycylglycin in verd. Natronlauge und [d- $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-diglycylglycylchlorid (E. FISCHER, B. 40, 1758). — Färbt sich bei  $246^\circ$  (korr.) gelb bis braun und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform, kaltem Wasser, Essigester und Aceton.  $[\alpha]_D^{25}$ : + 3,55° (in n-Natronlauge; 0,325 g in 4,0908 g Lösung); die Lösung dreht nach 18 Stdn. fast nicht mehr.

**[dl- $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-hexaglycylglycin**  $C_{28}H_{45}O_8N_6Br = (CH_2)_4CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Triglycylglycin und [dl- $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-diglycylglycylchlorid in verd. Natronlauge bei  $0^\circ$  (E. F., B. 39, 2899). — Farbloses lockeres Pulver. Wird gegen  $245^\circ$  (korr.) gelb, dann bräunlich; schmilzt gegen  $256-259^\circ$  (korr.) unter Zers. und Schwarzfärbung. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Gibt starke Biuret-färbung.

**[ $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-hexaglycylglycylchlorid**  $C_{28}H_{45}O_8N_6ClBr = (CH_2)_4CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus [ $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-hexaglycylglycin durch Behandlung mit Acetylchlorid und  $PCl_5$  (E. F., B. 39, 2898). — Schwach gelb.

**[d- $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-oktaglycylglycin**  $C_{32}H_{53}O_{10}N_8Br = (CH_2)_4CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Pentaglycylglycin und [d- $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-diglycylglycylchlorid in verd. Natronlauge bei  $0^\circ$  (E. FISCHER, B. 40, 1760). — Pulver. Färbt sich gegen  $250^\circ$  (korr.) braun und zersetzt sich gegen  $300^\circ$  (korr.) unter Aufschäumen. Sehr wenig löslich in Wasser.

**[dl- $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-oktaglycylglycin**  $C_{32}H_{53}O_{10}N_8Br = (CH_2)_4CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Pentaglycylglycin und [dl- $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-diglycylglycylchlorid in verd. Natronlauge (E. F., B. 39, 2902). — Lockeres farblooses Pulver. Färbt sich zwischen  $244^\circ$  und  $245^\circ$  (korr.) gelb, später braun und zersetzt sich unter Schwärzung gegen  $288^\circ$  (korr.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol und Wasser. — Natriumsalz. Schwer löslich.

**[ $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-dekaglycylglycin**  $C_{36}H_{59}O_{12}N_{10}Br = (CH_2)_4CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus äquimolekularen Mengen von Pentaglycylglycin und [ $\alpha$ -Brom-isocaprohyl]-tetraglycylglycylchlorid (E. FISCHER, B. 39, 2906). — Wird gegen  $230^\circ$  (korr.) gelb, bei höherer Temp. braun und gegen  $293^\circ$  (korr.) fast schwarz. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Die alkal. Lösung gibt stark die Biuretreaktion.

**Triglycylglycin-hydrazid**  $C_9H_{15}O_5N_5 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus Triglycylglycin-äthylester (S. 377) und Hydrazinhydrat (CURTIUS, B. 37, 1297). — Weißes Pulver. Bei  $300^\circ$  noch nicht geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen Solventien. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung schwer in der Kälte. —  $C_9H_{15}O_5N_5 + 2HCl$ . Hygroskopische Masse. Zersetzt sich bei  $112^\circ$ .

**Carbäthoxy-glycyl-sarkosin-äthylester**  $C_{12}H_{21}O_7N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man führt Carbäthoxyglycin durch Thionylchlorid in Carbäthoxy-glycylchlorid über und läßt auf dieses in äther. Lösung Sarkosinäthylester bei  $0^\circ$  einwirken (LAUCHS, LA FONGE, B. 41, 2595). — Prismen (aus Äther). F:  $54-55^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser, Essigester und Benzol, leicht in heißem Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Spaltet bei der Verseifung mit Baryt Kohlensäure ab.

g) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit anorganischen Säuren hervorgehen.

**Methionyl-bis-[glycin-äthylester]**  $C_8H_{15}O_8N_2S_2 = CH_3(SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Methionsäure-dichlorid  $CH_3(SO_2Cl)_2$  (Bd. I, S. 579) und Glycinäthylester (SCHROETER, HENZBERG, *B.* 38, 3392). — Krystalle. F: 113,5°.

**Nitroso-methyl-aminoessigsäure, Nitrososarkosin**  $C_3H_5O_3N_2 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Salpetrige Säure wird durch eine heiße wäbr. Sarkosinlösung geleitet, diese dann mit Äther ausgeschüttelt (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 616); zur Reinigung stellt man das Calciumsalz dar (PAULMANN, *Ar.* 232, 621; *C.* 1895 I, 327). — Dicke Flüssigkeit. Unbeständig. Beim Kochen des Calciumsalzes mit Kalilauge oder Salzsäure wird Sarkosin zurückgebildet (P.). —  $Cu(C_3H_5O_3N_2)_2 + 2H_2O$ . Dunkelblaue Prismen (P.). —  $AgC_3H_5O_3N_2$ . Seideglänzende Nadeln (P.). —  $Ca(C_3H_5O_3N_2)_2 + H_2O$ . Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (SCH.). —  $Ni(C_3H_5O_3N_2)_2$ . Hellgrüne Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.).

**Nitroso-carbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester, Nitroso-carbäthoxy-glycin-äthylester, Nitrosourethan-N-essigsäureäthylester**  $C_7H_{11}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Sättigen einer äther. Lösung von Urethan-N-essigsäureäthylester (S. 361) mit salpetriger Säure (HANTZSCH, METCALF, *B.* 29, 1682). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. — Wird von verd. Alkali unter Gasentwicklung zersetzt. Mit konz. Salzsäure wird der Urethanessigester zurückgebildet.

**Nitroso-carbaminy-l-aminoessigsäure-äthylester, Nitroso-carbaminy-l-glycin-äthylester, Nitrosohydantoinäure-äthylester**  $C_8H_9O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Hydantoinäureäthylester (S. 361) in 10%iger Salzsäure und wäbr. Natriumnitritlösung (HARRIES, WEISS, *A.* 327, 367). — Viereckige Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 66–67°. Löslich in 1 Tl. heißem Alkohol, in  $\frac{1}{2}$  Tl. Wasser.

**Nitroso-iminodiessigsäure, Nitroso-diglykolamidsäure**  $C_6H_8O_4N_2 = ON \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* In eine Lösung von Diglykolamidsäure (S. 365) in Salpetersäure (D: 1,32) wird Calciumnitrit eingetragen; man neutralisiert die verd. und gelinde erwärmte Flüssigkeit mit Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande das Calciumnitrat durch Alkohol (HEINTZ, *A.* 138, 303). — Gelbliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $Ag_2C_6H_8O_4N_2$ . Prismen. In heißem Wasser schwer löslich. —  $CaC_6H_8O_4N_2 + H_2O$  (bei 180°). Mikroskopische Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $BaC_6H_8O_4N_2$ . Krystallisiert bei niedriger Temp. mit 2 Mol. Wasser in Prismen. Aus der heißen Lösung krystallisiert das Salz  $BaC_6H_8O_4N_2 + \frac{1}{2}H_2O$  in Krusten. In Wasser schwer löslich.

**Nitroso-iminodiessigsäure-dimethylester, Nitroso-diglykolamidsäure-dimethylester**  $C_8H_{10}O_4N_2 = ON \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Diglykolamidsäure-dimethylester und salpetriger Säure (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* 41, 357). — Gelbes zähes Öl.  $Kp_{15}$ : 162°. — Gibt die LIEBERMANNSCHE Reaktion.

**Nitroso-iminodiessigsäure-diäthylester, Nitroso-diglykolamidsäure-diäthylester**  $C_8H_{14}O_4N_2 = ON \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Gelbgrüne Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 164–165°;  $D_4^{20}$ : 1,1684;  $n_D^{20}$ : 1,4527 (STADNIKOW, *Ze.* 41, 915; *C.* 1909 II, 1989).

**Nitroso-iminodiessigsäure-dihydrazid, Nitroso-diglykolamidsäure-dihydrazid**  $C_4H_6O_4N_4 = ON \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Nitroso-diglykolamidsäure-dimethylester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* 41, 357). — Stark doppelbrechende Tafeln (aus warmem Wasser). F: 175° (Zers.). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entwickelt sich Stickstoffwasserstoffsäure.

**Nitroso-iminodiessigsäure-diasid, Nitroso-diglykolamidsäure-diasid**  $C_6H_8O_4N_4 = ON \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot N_2)_2$ . *B.* Aus einer essigsauren Lösung von Nitroso-diglykolamidsäure-dihydrazid und Natriumnitrit nach Zusatz von etwas Salzsäure unter guter Kühlung (C. D., M., *B.* 41, 358). — Gelbliches Öl von eigentümlichem Geruch. Löslich in Äther.

**Nitraminessigsäure**  $C_3H_5O_3N_2 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und **Isonitraminessigsäure**  $C_3H_5O_3N_2 = HO \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. bei Isonitramin-carbonsäuren, Syst. No. 395.

**Nitro-methyl-aminoessigsäure, Nitrosarkosin**  $C_3H_5O_3N_2 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Übergießen von 10 g salzsaurem Sarkosin mit einem Gemisch aus 2,5 g rauchender Schwefelsäure, 2,5 g rauchender Salpetersäure und 5 g konz. Schwefelsäure; man gießt in 1 l Wasser, neutralisiert mit  $BaCO_3$ , versetzt die filtrierte Lösung mit Schwefelsäure bis alles Barium ausgefällt ist und dampft ein (PAULMANN, *Ar.* 232, 629; *C.* 1895 I, 327). — Krystallpulver. F: 164–168°. —  $AgC_3H_5O_3N_2$ . Gelber Niederschlag.

\* \* \*

Bis-[carbäthoxy-amino]-essigsäure, Diurethanoessigsäure  $C_6H_8O_6N_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH)_2CH \cdot CO_2H$  bezw. ihren Äthylester und ihr Amid s. bei Derivaten der Glyoxylsäure, Bd. III, S. 598, 601, 604.

Diureidoessigsäure, Allantoinensäure  $C_4H_6O_6N_4 = (H_2N \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CO_2H$  bezw. ihren Äthylester s. Bd. III, S. 599, 602.

Bis-[dimethylamino]-essigsäure-methylester  $C_7H_{16}O_2N_2 = [(CH_3)_2N]_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  s. bei Glyoxylsäurederivaten des Methylamins, S. 80.

### 3. Aminoderivate der Propionsäure $C_3H_7O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

#### *α-Amino-propionsäuren und ihre Abkömmlinge.*

2-Amino-propionsäuren, α-Amino-äthan-α-carbonsäuren, α-Amino-propionsäuren, Alanine  $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) *Rechtsdrehende α-Amino-propionsäure, d-Alanin*  $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

V. Im LIEBIGSchen Fleischextrakt (MICKO, H. 56, 192; vgl. ENGELAND, *Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel* 18, 663; C. 1909 I, 566). Wurde im Harn eines an Phosphorvergiftung gestorbenen Menschen beobachtet (WOELGENUTH, H. 44, 81).

B. Aus linksdrehender β-Chlor-α-amino-propionsäure (S. 385) durch Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (E. FISCHER, RASKE, B. 40, 3722). Aus d-α-Brom-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 253) durch Einw. von wäbr. oder verflüssigtem Ammoniak (E. F., B. 40, 491, 502). Bei der Reduktion des Ammoniumsalzes der l-α-Triazopropionsäure (Bd. II, S. 263) in wäbr. Lösung mit Aluminiumamalgam (FORSTER, FIERZ, *Soc. 93*, 1864). Durch Verseifen von Benzoyl-d-alanin (Syst. No. 920) mit Salzsäure (E. FISCHER, B. 32, 2459). — d-Alanin entsteht in besonders reichlicher Menge (18–24%) durch Kochen von Seiden-Fibroin verschiedener Herkunft (Syst. No. 4837) mit verd. Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure (WEYL, B. 21, 1529; E. FISCHER, SKITA, H. 33, 181, 183; ABDERHALDEN, RILLIET, H. 58, 340; ABD., BEHREND, H. 59, 237; ABD., BRAHM, H. 61, 257; ABD., SINGTON, H. 61, 260; ABD., BROSSA, H. 62, 129; ABD., SPACK, H. 62, 132). Entsteht ferner bei der Hydrolyse vieler pflanzlicher Proteine durch Salzsäure oder Schwefelsäure; so bei der Hydrolyse von Leukosin (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81), Legumelin (Syst. No. 4811) (OSB., HEYL, C. 1908 II, 1937), Avenin (Syst. No. 4812) (ABD., HÄMÄLÄINEN, H. 52, 516), Amandin (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, C. 1908 I, 1188), Legumin bezw. Phaseolin (Syst. No. 4812) (ABD., BÄBKIN, H. 47, 354; OSB., CLAPP, C. 1907 II, 615; 1908 I, 1188; Fr. 48, 100, 692; OSB., HEYL, C. 1908 II, 1368), Conglutin (Syst. No. 4812) (WINTERSTEIN, PANTANELLI, H. 45, 62; ABD., HERRICK, H. 45, 490), Vicilin (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, C. 1908 II, 1937), Vignin (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, C. 1908 II, 1188), Exocelsin (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, C. 1907 II, 1799; Fr. 48, 618), von verschiedenen anderen Globulinen (Syst. No. 4812) (ABD., H. 37, 499; ABD., ROSTOSKI, H. 44, 268; ABD., REINBOLD, H. 44, 285; ABD., TERUUCHI, H. 45, 473; OSB., CLAPP, C. 1908 I, 50), Glutenin (Syst. No. 4812a) (OSB., CLAPP, C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81; ABD., MALENGEREAU, H. 48, 514), Zein (Syst. No. 4813) (LANGSTEIN, H. 37, 509; OSB., CLAPP, C. 1908 I, 1189), Roggen-Prolamin (Syst. No. 4813) (OSB., CLAPP, C. 1908 I, 1189; vgl. Biochemisches Handlexikon, bearb. von ABDERHALDEN, IV. Bd. [Berlin 1911], S. 41), Gliadin (Syst. No. 4813) (ABD., SAMUELY, H. 44, 277; OSB., CLAPP, C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81), Hordein (Syst. No. 4813) (OSBORNE, CLAPP, C. 1907 II, 1799; Fr. 47, 506; KLINSCHMIDT, H. 54, 112). d-Alanin entsteht auch bei der sauren Hydrolyse vieler tierischer Proteine; so z. B. von Ovalbumin (Syst. No. 4825) (ADENSAMER, HORNES, M. 26, 1219; ABD., PREGL, H. 46, 25; LEVENE, BEATTY, *Bio. Z.* 4, 306), Serumalbumin (Syst. No. 4826) (ABD., H. 37, 495), Lactalbumin (Syst. No. 4827) (ABD., PRIBRAM, H. 51, 410), Blutfibrin (Syst. No. 4828) (ABD., VOTTINOVICI, H. 52, 372), aus diesem auch durch Einw. von Papayotin (EMMERLING, B. 35, 698); durch saure Hydrolyse von Serumglobulin (Syst. No. 4828) (ABD., H. 44, 42), Syntonin (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, H. 51, 406), BENCE-JONES'schem Eiweißstoff (Syst. No. 4828) (ABD., ROSTOSKI, H. 46, 131), Pepton (nach WITTE; Syst. No. 4831) (LEVENE, VAN SLYKE, *Bio. Z.* 13, 444), Thymus-Histon (Syst. No. 4832) (ABD., RONA, H. 41, 279), Soombrin (Syst. No. 4833) (KOSSEL, DAKIN, H. 44, 345), Sturin (Syst. No. 4833) (KOSSEL, DAKIN, H. 44, 343), Gelatine (Syst. No. 4836) (E. FISCHER, LEVENE, ADERS, H. 35, 72, 79; SKRAUP, M. 26, 248, 683, 1352; SK., v. BICHLER, M. 30, 469, 478; LEVENE, BEATTY, H. 49, 248, 253; HUGOUWENQ, MOREL, C. r. 149, 42), Keratin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, DÖRPFINGHAUS, H. 36, 462; ABD., WELLS, H. 46, 32; ABD., LE COUNT, H. 46, 40; ABD., VOTTINOVICI, H. 52, 362), besonders Schafwolle (ABD., VOL, H. 52, 353); durch saure Hydrolyse des Ovokeratins (Syst. No. 4837) von Hühnern (ABD., ERSTEN, H. 48, 531), von *Scyllium stellare* (PREGL, H. 56, 3), vielleicht auch von *Testudo graeca* (ABD., STRAUSS, H. 48, 535); durch saure Hydrolyse

von Koilin (Syst. No. 4837) (HOFMANN, PREGL, *H.* 52, 458), Elastin (Syst. No. 4837) (ABD., SCHITTENHELM, *H.* 41, 294), Ichthylepidin (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, *H.* 52, 369), Spinnenseide von *Nephila madagascariensis* (E. FISCHER, *H.* 53, 131), Byssus (Syst. No. 4837) von *Pinna nobilis* (ABD., *H.* 55, 237), Seidenleim (Sericin, Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, *H.* 35, 224; ABD., WORMS, *H.* 62, 143), vielleicht auch von Spongine (Syst. No. 4837) (ABD., STRAUSS, *H.* 48, 50). Entsteht ferner bei der sauren Hydrolyse von Oxyhämoglobin (Syst. No. 4840) (E. FISCHER, ABDERHALDEN, *H.* 36, 270; ABD., *H.* 37, 485; ABD., BAUMANN, *H.* 51, 399) und von Casein (Syst. No. 4845) (SKRAUP, *M.* 25, 636; 26, 683, 1343; ABD., *H.* 44, 23; ABD., SCHITTENHELM, *H.* 47, 460).

Über die Isolierung von d-Alanin aus Proteinen vgl.: OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, I. Bd. [Jena 1909], S. 357 ff.; ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, II. Bd. [Berlin und Wien 1910], S. 472 ff.

Darst. von d-Alanin aus Rohseide: E. FISCHER, *B.* 39, 462; Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 97.

d-Alanin bildet große, flächenreiche, rhombische (sphenoidisch-hemiedrische) Krystalle (v. WOLFF, *B.* 39, 463) (aus Wasser) (E. FISCHER, *B.* 39, 463). Schmilzt bei 297° unter Zers. (E. F., SKITA, *H.* 35, 185; 35, 225). — Das Drehungsvermögen der wäßr. Lösung ist sehr gering (E. F., *B.* 40, 3721 Anm.).

d-Alanin geht bei der Einw. von salpetriger Säure in d-Milchsäure (Bd. III, S. 261) über (E. FISCHER, SKITA, *H.* 33, 190). Beim Behandeln mit Nitrosylbromid in schwefelsaurer Lösung entsteht l- $\alpha$ -Brom-propionsäure (Bd. II, S. 253) (E. FISCHER, WARBURG, *A.* 340, 171). d-Alanin wird durch überschüssiges Barytwasser bei 180° völlig racemisiert (E. F., DÖRPINGHAUS, *H.* 36, 468). — d-Alanin schmeckt süß und hat schwach faden Nachgeschmack (E. F., *B.* 39, 463). Es wird im tierischen Organismus leichter abgebaut als l-Alanin (REISS, *B. Ph. P.* 8, 337; ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* 51, 329; vgl. LONDON, RIWOSCH-SANDBERG, *H.* 60, 279, 283); über das Schicksal im Organismus vgl. ferner ABD., GIGON, LONDON, *H.* 53, 118.

Analytische Reaktionen des d-Alanins s. beim dl-Alanin, S. 389.

$Cu(C_2H_5O_2N)_2$ . Dunkelblaue Blätter (ADENSAMER, HOERNES, *M.* 26, 1220; SKRAUP, *M.* 26, 1347; SK., HECKEL, *M.* 26, 1356).

$C_2H_5O_2N + HCl$ . Prismen. F: 204°; sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und konz. Salzsäure (ADENSAMER, HOERNES, *M.* 26, 1220).  $[\alpha]_D^{20} + 10.4^\circ$  (in Wasser; 0,3662 g Salz zu 3,6173 g gelöst) (E. FISCHER, *B.* 39, 464; E. F., RASKE, *B.* 40, 3723). —  $3 C_2H_5O_2N + H_2PO_4 + 12 WO_3 + 4$  bis  $5 H_2O$ . Nadeln. Beständig gegen Wasser und Alkohol; wird wasserfrei bei 105° (BARBER, *M.* 27, 392).

Linksdrehender  $\alpha$ -Amino-propionsäure-äthylester, [d-Alanin]-äthylester  $C_2H_5O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus d-Alanin durch Veresterung mit Alkohol und HCl (E. FISCHER, *B.* 34, 443; 40, 500). — Flüssig. Dreht ganz schwach nach links (E. F., *B.* 40, 500 Anm.). — Durch mehrtägiges Erhitzen auf 100° entsteht (teilweise racemisiertes) linksdrehendes Alaninanhydrid  $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_3$  (Syst. No. 3587) (E. F., *B.* 39, 468). Der Ester gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung d- $\alpha$ -Amino-propionaldehyd (S. 312) (bzw. dessen Halbacetal), der in Form des Diäthylacetals isoliert wurde (E. F., KAMETAKA, *A.* 365, 7). Er gibt mit Brom und Stickstoffoxyd in Bromwasserstoffsäure zu etwa 55% d- $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester (E. F., *B.* 40, 500). Die Reaktion mit Aminocarbonsäurechloriden führt zu Dipeptiden; so entsteht durch Einw. von salzsauerm d-Alanylchlorid auf [d-Alanin]-äthylester in Chloroform bei 0° salzsaurer [d-Alanyl]-d-alanin-äthylester (E. F., *B.* 39, 465).

Chlorid der rechtsdrehenden  $\alpha$ -Amino-propionsäure, d-Alanylchlorid  $C_2H_5ONCl = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot COCl = C_2H_5ONCl + HCl$ . *B.* d-Alanin wird mit Acetylchlorid übergossen, auf 0° abgekühlt und mit Phosphorpentachlorid geschüttelt, wobei eine partielle Racemisierung erfolgt (E. FISCHER, *B.* 38, 2917). Krystalle. Reagiert mit Estern von Aminocarbonsäuren unter Bildung von Dipeptiden; so entsteht beim Eintragen in eine Chloroformlösung von Glycinester bei 0° salzsaurer [d-Alanyl]-glycin-äthylester.

Rechtsdrehendes  $\alpha$ -Amino-propionsäure-amid, [d-Alanin]-amid  $C_2H_5ON_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus [d-Alanin]-äthylester mit verflüssigtem Ammoniak (KÖNIGS, MYLO, *B.* 41, 4432). — Prismen (aus Chloroform). Schmilzt bei 72° (korr.) nach vorherigem

Sintern. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Methylalkohol. In wäßr. Lösung rechtsdrehend. — Zieht aus der Luft  $\text{CO}_2$  an.

[d-Alanyl]-glycin  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man trägt salzsaures d-Alanylchlorid in eine Chloroformlösung von durch Bariumoxyd getrocknetem Glycinester bei  $0^\circ$  ein, zersetzt den salzsauren Ester mit der berechneten Menge Natrium-methylat und verseift den freien Ester mit Natronlauge (E. FISCHER, B. 38, 2921). Aus [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei  $25^\circ$  (E. F., B. 41, 852). Durch mehrtägige Einw. von 70%iger Schwefelsäure auf Seidenfibroin bei  $18^\circ$  (ABDERHALDEN, H. 63, 401). — Nadeln, Spieße oder federartige Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Fast geschmacklos. Schmilzt bei  $235^\circ$  (korr.) unter Bräunung und Zers.;  $[\alpha]_D^{20} + 50,2^\circ$  (0,3855 g in 3,4972 g Wasser) (E. F., B. 38, 2922);  $[\alpha]_D^{25} + 50,3^\circ$  (in Wasser; 0,7022 g Substanz zu 7,0176 g gelöst) (E. F., B. 41, 852). — Abbau durch den Preßsaft von *Aspergillus niger*: ABD., BRAHM, H. 57, 347; durch Hefepreßsaft: ABD., KOELKER, H. 55, 418; ABD., BR., H. 57, 343; durch Darmsaft: ABD., BR.

[d-Alanyl]-glycyl-glycin  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycyl-glycin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei  $25^\circ$  (E. FISCHER, B. 41, 861). — Nadelchen mit 1 Mol. Krystallwasser (aus heißem Wasser + Alkohol). Wird beim Trocknen im Vakuumexsiccator oder beim Erwärmen auf  $100^\circ$  wasserfrei (E. F.). Färbt sich bei raschem Erhitzen gegen  $206^\circ$  gelb und schmilzt gegen  $220^\circ$  (korr.) unter Zers. (E. F.). Sehr leicht löslich in Wasser; fast unlöslich in absol. Alkohol;  $[\alpha]_D^{25} + 31,3^\circ$  (in wäßr. Lösung; 0,3588 g wasserfreier Substanz in 3,8494 g Lösung) (E. F.). — Abbau durch Hefepreßsaft, sowie durch Pankreassaft + Darmsaft vgl. ABDERHALDEN, KOELKER, H. 55, 419, 423. — Gibt mit Kupfersulfat und Kali eine schwach blauviolette Färbung (E. F.).

[d-Alanyl]-diglycylglycin  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-diglycylglycin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei  $37^\circ$  (ABDERHALDEN, HIESZOWSKI, B. 41, 2851). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich gegen  $229,3^\circ$  (korr.) gelb, gegen  $237,3^\circ$  (korr.) braun, zersetzt sich gegen  $253,7^\circ$  (korr.) (ABD., H.). Ziemlich löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Aceton, Essigester.  $[\alpha]_D^{25} + 26,99^\circ$  (in Wasser; 0,2654 g Substanz in 8,3308 g Lösung) (ABD., H.);  $[\alpha]_D^{25} + 22,4^\circ$  (0,4085 g in 4,9922 g Wasser) (ABD., KOELKER, H. 55, 417). — Bei der fermentativen Spaltung durch Hefepreßsaft wird Alanin frei (ABD., K.). — Die alkal. Lösung färbt sich mit verd. Kupfersulfat rosarot (ABD., H.). Gibt mit Phosphorwolframsäure einen amorphen Niederschlag, der im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist (ABD., H.).

[d-Alanin]-nitril  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . Von den beiden auf S. 387 aufgeführten aktiven Nitrilen ist eines [d-Alanin]-nitril.

Dimethyl-[d-alanin]-hydroxymethylat, Ammoniumbase des aktiven  $\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-methylbetains  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Wird in Form von Salzen gebildet, wenn man 5 g d- $\alpha$ -Brom-propionsäure mit 18 g einer 33%igen Lösung von Trimethylamin in absol. Alkohol unter Eiskühlung vermischt und 4 Tage bei  $20^\circ$  stehen läßt (E. FISCHER, B. 40, 5002). Entsteht ferner beim Schütteln von d-Alanin in Natronlauge mit Methyljodid in Gegenwart von Methylalkohol (E. F., B. 40, 5004; vgl. ENGELAND, B. 42, 2967). Behandelt man die Lösung des Sulfates mit Baryt und dampft das Filtrat ein, so erhält man das Anhydrid (s. u.). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Existiert in zwei (dimorphen oder isomeren) Formen. Die Form vom Schmelzpunkt  $259^\circ$  (Zers.) kristallisiert aus warmer, stark verd. Salzsäure in goldgelben Säulen oder Plättchen. Sie geht beim Krystallisieren aus heißem Wasser in die zweite, bei  $226^\circ$  (korr.) schmelzende Form über, die in hellgelben Nadelchen kristallisiert und beim Krystallisieren aus verd. Salzsäure die bei  $259^\circ$  schmelzende Form zurückliefert (E. F.).

Anhydrid, linksdrehendes  $\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-methylbetain  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ . B. s. o. — Farblose Blättchen (aus Alkohol + Äther).

Zersetzt sich gegen  $242^\circ$  (korr.), ohne zu schmelzen.  $[\alpha]_D^{25} - 19,7^\circ$  (in Wasser; 0,3520 g Substanz in 3,6096 g Lösung).

Chloracetyl-d-alanin  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{NCl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus d-Alanin, gelöst in 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge, beim Schütteln mit 1,2 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid und n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, SCHULZE, B. 40, 945). — Kleine Blättchen (aus Wasser), rhombenähnliche Platten (aus Aceton oder Essigester). F:  $93,5^\circ$  bis  $94,5^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Aceton, fast unlöslich in Äther und Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} - 45^\circ$  (in 8,6668%iger wäßr. Lösung).



**Chloracetyl-[d-alanin]-äthylester**  $C_7H_{13}O_3NCl = CH_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus [d-Alanin]-äthylester und Chloracetylchlorid in Äther unter Kühlung (E. FISCHER, SCHULZE, B. 40, 950). — Nadeln (aus warmem Petroläther). F: 41–42° (korr.). Ähneln sehr dem entsprechenden di-Ester (S. 395).

**Chloracetyl-[d-alanyl]-glycin**  $C_7H_{11}O_4N_2Cl = CH_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [d-Alanyl]-glycin, Chloracetylchlorid und 2 n-Natronlauge (E. FISCHER, B. 41, 853). — Prismen (aus heißem Wasser); Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 178° (korr.) unter Zers. Sehr wenig löslich in Aceton und Essigester, unlöslich in Äther und Ligroin; löslich in ca. 4 Vol.-Tln. heißem Alkohol.  $[\alpha]_D^{25}$ : –53,4° (in Wasser; 0,3300 g Substanz zu 6,6267 g gelöst).

**Chloracetyl-[d-alanyl]-glycyl-glycin-äthylester**  $C_{11}H_{19}O_5N_3Cl = CH_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man führt das Chloracetyl-[d-alanyl]-glycin mit  $PCl_5$  in Gegenwart von Acetylchlorid in das entsprechende Chlorid über und setzt dieses in Chloroform mit Glycinäthylester um (E. F., B. 41, 859). — Nadeln. F: 165–167° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Aceton, Essigester, Chloroform, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Löst sich in Natronlauge allmählich unter Verseifung.

**[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-alanin**  $C_6H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Chlorid der d- $\alpha$ -Brom-propionsäure, d-Alanin und n-Natronlauge (E. FISCHER, SCHULZE, B. 40, 951). — Oktaederähnliche Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei 175° (korr.) unter Gasentwicklung und Bräunung. Leicht löslich in Methylalkohol, etwas schwerer in Alkohol und Essigester, noch schwerer in Wasser, schwer in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$  in 2,4214%iger wäBr. Lösung: –16,4°;  $[\alpha]_D^{25}$  in 10,481%iger methylalkoholischer Lösung: +0,6°.

**[dl- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-alanin**  $C_6H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Ist entweder Gemisch oder halbracemische Verbindung von [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-alanin und [l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-alanin. — B. Aus d-Alanin in 57 ccm n-Natronlauge durch 24 g  $\alpha$ -Brom-propionylbromid und 180 ccm n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, SCHULZE, B. 40, 952). Beim Umkrystallisieren eines Gemisches von gleichen Teilen [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-alanin und [l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-alanin (E. F., S.). — Rhombische oder monokline, zweiachsige (v. WOLFF, B. 40, 953) Krystalle von tetragonalem Habitus (aus Wasser oder Alkohol). Sintert gegen 170° (korr.), schmilzt unscharf gegen 173–174° unter Zers. Leicht löslich in Methylalkohol, schwerer in Alkohol und Essigester, ziemlich schwer in kaltem Wasser und Äther, fast unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$  in 10,7%iger methylalkoh. Lösung: –26,4°;  $[\alpha]_D^{25}$  in 2,378%iger wäBr. Lösung: –42,4°. — Zersetzt sich bei längerem Kochen der wäBr. Lösung unter Abspaltung von HBr. Gibt mit  $NH_3$  [d-Alanyl]-d-alanin und wahrscheinlich [l-Alanyl]-d-alanin.

**[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-d-alanin**  $C_9H_{16}O_4NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 2,5 g d-Alanin in 28 ccm n-Natronlauge durch Zugabe von 5 g Chlorid der d- $\alpha$ -Brom-isocapronsäure und 35 ccm n-Natronlauge (E. FISCHER, B. 39, 2915). — Nadeln (aus 27 Tln. siedendem Wasser). F: 101–103° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Äther, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$  in absol.-alkoh. Lösung: +23,3° (0,2968 g Substanz gelöst zu 3,2031 g). — Gibt mit wäBr. Ammoniak [l-Leucyl]-d-alanin und dessen Anhydrid.

**Glycyl-d-alanin**  $C_5H_9O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5 g Chloracetyl-d-alanin mit 25 ccm wäBr. Ammoniak von 25% bei 3-tägigem Stehen (E. FISCHER, SCHULZE, B. 40, 946; E. F., B. 41, 2867 Anm. 1). Bei der Hydrolyse von Seidenfibroin (Syst. No. 4837) mit 70%iger Schwefelsäure oder mit Salzsäure (D: 1,19) bei gewöhnlicher Temp. (E. F., ABDERHALDEN, B. 39, 754; 40, 3544). — Lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder dünne Platten (aus Wasser + Alkohol). Bräunt sich gegen 218° (korr.), schmilzt bei 233° unter Zers.; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in den gebräuchlichen indifferenten organischen Lösungsmitteln; reagiert auf Lackmus schwach sauer (E. F., SCH.).  $[\alpha]_D^{25}$  in 8,6776%iger wäBr. Lösung: –50° (E. F., SCH.). — Über den Verlauf der Hydrolyse durch 10%ige Salzsäure vgl. E. F., SCH. Die erwärmte wäBr. Lösung löst gefälltes Kupferoxyd (E. F., SCH.).

**[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycyl-d-alanin**  $C_{11}H_{19}O_4N_3Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man gießt eine äther. Lösung des aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycin, Acetylchlorid und  $PCl_5$  erhaltenen Chlorids in eine solche von [d-Alanin]-äthylester ein und verseift den erhaltenen Ester mit n-Natronlauge (E. FISCHER, STEINGROEVE, A. 365, 171). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 112,5° (korr.), schmilzt bei 118° (korr.). Zerfließt leicht an feuchter Luft.  $[\alpha]_D^{25}$ : +20,4° (in absol. Alkohol; 0,2281 g Substanz, gelöst zu 2,2402 g). — Gibt mit  $NH_3$  [l-Leucyl]-glycyl-d-alanin.

**Glycyl-[d-alanin]-methylester**  $C_6H_{11}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung des Glycyl-d-alanins (E. FISCHER, *B.* 41, 2867). — Der freie Ester geht sehr leicht in Glycyl-[d-alanin]-anhydrid  $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot CO \\ \text{CO} \cdot NH \end{smallmatrix} \cdot CH_3$  (Syst. No. 3587) über. —  $C_6H_{11}O_3N_2 + HCl$ . Prismen. Schmilzt bei etwa 160–162° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

**Glycyl-[d-alanin]-äthylester**  $C_7H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Glycyl-d-alanin und Alkohol durch Chlorwasserstoff (E. FISCHER, SCHULZE, *B.* 40, 948). — Hydrochlorid. Nadelchen (aus heißem Alkohol).

**Glycyl-[d-alanyl]-glycin**  $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Aus Chloracetyl-[d-alanyl]-glycin und 25%igem wäBr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *B.* 41, 853). — Nadelchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Wird bei raschem Erhitzen gegen 220° dunkel, schmilzt gegen 245° (korr.) unter Zers. (E. F.). Sehr leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.  $[\alpha]_D^{25} = -64,3^\circ$  (in Wasser; 0,3308 g Substanz zu 7,6753 g gelöst) (E. F.). — Zum Abbau durch Pankreassaft + Darmsaft vgl. ABDERHALDEN, KOELKER, *H.* 54, 376. — Gibt mit Alkali und Kupfersulfat eine blauviolette Färbung (E. F.).

**[d-Alanyl]-d-alanin**  $C_6H_{11}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Man setzt salzsaures d-Alanylchlorid mit [d-Alanin]-äthylester in Chloroform um, behandelt das salzsaure Salz des Alanylalaninesters mit Natriummethylat und verseift den erhaltenen Ester mit eiskalter Natronlauge (E. F., *B.* 39, 465). Neben inaktivem Alanylalanin aus [d-Alanin]-anhydrid (Syst. No. 3587) und n-Natronlauge (E. F.). — Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 298° (korr.) (E. F.).  $[\alpha]_D^{25} = -21,6^\circ$  (7,1448 g wäBr. Lösung enthalten 0,3523 g Substanz) (E. F.). — Verliert bei höherer Temperatur Wasser (E. F.). Liefert beim Kochen mit Salzsäure langsam d-Alanin (E. F.). Wird durch Pankreassaft zu d-Alanin hydrolysiert (E. F., ABDERHALDEN, *H.* 51, 265; ABD., KOELKER, *H.* 51, 301, 309), ebenso durch den Darmsaft des Hundes (ABD., KOE., *H.* 51, 302) und durch Hefepreßsaft (ABD., K., *H.* 51, 302; 54, 367; ABD., MICHAELIS, *H.* 52, 326).

**Links-drehende  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-propionsäure** (sterisch zu d-Alanin gehörig)  $C_3H_5O_2NCl = H_2N \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Der Methylester entsteht aus [l-Serin]-methylester, Acetylchlorid und  $PCl_5$ ; man verseift sein salzsaures Salz durch Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, RASKE, *B.* 40, 3719, 3720). — Krystalle (aus Wasser oder aus Wasser + Alkohol). Beginnt gegen 160°, sich bräunlich zu färben, sintert bei ungefähr 170° und zersetzt sich bei höherer Temp. vollständig, ohne zu schmelzen (E. F., R., *B.* 40, 3721). Leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkalien;  $[\alpha]_D^{25} = -15,46^\circ$  (in Wasser; 0,208 g Substanz in 2,904 g Lösung) (E. F., R., *B.* 40, 3721). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung d-Alanin (E. F., R., *B.* 40, 3722). Gibt mit Bariumsulfid und Wasser im geschlossenen Rohr bei 100° ein öliges Reaktionsprodukt, das in ammoniakalischer Lösung bei der Oxydation mit Luft l-Cystin liefert (E. F., R., *B.* 41, 896). —  $C_3H_5O_2NCl + HCl$ . Krystalle. Beginnt gegen 190°, zu sintern und sich zu färben, zersetzt sich bei höherer Temp. vollständig; sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, etwas weniger in Alkohol;  $[\alpha]_D^{25} = +0,7^\circ$  (in Wasser; 0,2244 g Substanz in 3,1783 g Lösung) (E. F., R., *B.* 40, 3720).

**Methylester**  $C_4H_7O_2NCl = H_2N \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* s. bei der Säure. —  $C_4H_7O_2NCl + HCl$ . Nadeln (aus salzsäurehaltigem Methylalkohol + Äther oder aus Alkohol). Färbt sich gegen 160°, schmilzt gegen 157° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (E. F., R., *B.* 40, 3719).

b) **Links-drehende  $\alpha$ -Amino-propionsäure, l-Alanin**  $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot H$ . *B.* Aus l- $\alpha$ -Brom-propionsäure oder ihrem Ester und wäBr. oder verflüssigtem Ammoniak (E. FISCHER, *B.* 40, 491; E. F., WARBURG, *A.* 340, 170). Durch 5-stdg. Erhitzen der zugehörigen Benzoylverbindung, die sich durch Spaltung von racemischem Benzoylalanin mittels Brucins erhalten läßt, mit 20%iger Salzsäure auf 100° (E. F., *B.* 32, 2456). Durch partielle Vergärung von dl-Alanin mittels Hefe nach reichlichem Zusatz von Zucker (F. KERR-LICH, *Bio. Z.* 1, 23; *C.* 1906 II, 501). Weitere Beispiele von Bildungen des l-Alanins durch biochemische Spaltung des dl-Alanins findet man S. 389. — Stäbchen oder dünne Prismen (aus Wasser + Alkohol); zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 297° unter lebhafter Gasentwicklung; sehr leicht löslich in heißem Wasser; dreht in wäBr. Lösung sehr schwach nach links; löst beim Kochen gefälltes Kupferoxyd mit blauer Farbe (E. F., *B.* 32, 2457). — Schmeckt

süß wie d-Alanin (E. F., B. 39, 463). Ist eine gute Stickstoffnahrung für manche Pilze (ABDERHALDEN, PRINGSHEIM, H. 59, 251). Wird von Cholerabazillen verzehrt (ULFIANI, CONDELLI, G. 30 I, 377). Abbau im Organismus des Hundes: ABD., SCHITTENHELM, H. 51, 329. —  $C_5H_9O_2N + HCl$ . Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser (E. F., B. 32, 2456).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-9,68^\circ$  (in 9,3%iger wäbr. Lösung) (E. F., B. 32, 2457);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-10,3^\circ$  (in Wasser; 0,5010 g zu 7,1412 g gelöst) (E. F., B. 39, 464);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-9,82^\circ$  (in Wasser;  $p = 8,97$ ) (F. E.).

[l-Alanyl]-glycin  $C_5H_9O_2N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycin und 25%igem Ammoniak (E. FISCHER, WARBURG, A. 340, 166). — Tetraederähnliche Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen  $256^\circ$  (korr.) unter Zers. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in den übrigen organischen Lösungsmitteln.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-48,6^\circ$  (in Wasser; 3,9804 g Lösung enthalten 0,3813 g). — Bei der Zerlegung mit Salzsäure entsteht l-Alanin. — Die wäbr. Lösung ist fast geschmacklos.

[l-Alanyl]-glycyl-glycin  $C_7H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycyl-glycin und 25%iges wäbr. Ammoniak bei  $25^\circ$  (E. FISCHER, B. 39, 2922). — Krystallisiert aus Wasser + Alkohol in monoklin-hemimorphen (v. WOLFF, B. 39, 2923) Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$ ; wird bei  $100^\circ$  wasserfrei (E. F., B. 39, 2922). Färbt sich gegen  $206^\circ$  gelb und schmilzt gegen  $220^\circ$  (korr.) unter Schäumen und Schwärzung (E. F., B. 41, 861). Sehr wenig löslich in Alkohol;  $[\alpha]_D^{25}$  in wäbr. Lösung:  $-29,0^\circ$  (0,9855 g Substanz gelöst zu 9,4971 g Lösung) (E. F., B. 39, 2923). — Phosphorwolframat. Blättchen. Leicht löslich in warmem Wasser (E. F., B. 39, 2923).

Methylester  $C_6H_{11}O_4N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Veresterung von l-Alanyl-glycyl-glycin (E. F., B. 39, 2923). — Farblose Blättchen (aus Essigester + Äther). Schmilzt zwischen  $90-95^\circ$ , die Schmelze trübt sich bald wieder. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion und in Alkohol, löslich in kaltem Essigester, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Geht bei  $100^\circ$  in den Methylester des [l-Alanyl]-diglycyl-[l-alanyl]-glycyl-glycins (s. u.) und ein amorphes Produkt über. —  $C_6H_{11}O_4N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Methylalkohol + Äther). F: ca.  $178^\circ$  (korr.) (Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, Alkohol und Äther.

[l-Alanyl]-d-alanin  $C_6H_{11}O_4N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man setzt d-Alanin mit dem Chlorid der l- $\alpha$ -Brom-propionsäure und NaOH um und läßt auf das erhaltene (nicht ganz reine) [l- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-alanin wäbr. 25%iges Ammoniak bei  $25^\circ$  einwirken; man dampft das in absol. Alkohol leicht lösliche Reaktionsprodukt wiederholt damit ein, wodurch es seine Leichtlöslichkeit einbüßt; die so erhaltenen Krystalle reinigt man durch Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol (E. FISCHER, RASKE, C. 1906 II, 59; B. 39, 3989). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei  $269-270^\circ$  (korr.) unter Zers. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-68,5^\circ$  (in Wasser; 3,8089 g Lösung enthalten 0,3299 g Substanz). — Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen Ester, aus dem bei der Einw. von alkoh. Ammoniak die (intramolekular inaktive) trans-Form des 3,6-Dioxo-2,5-dimethyl-piperazins (Syst. No. 3587) entsteht. — Kupfersalz. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

[l-Alanin]-nitril  $C_5H_8N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . Von den beiden auf S. 387 aufgeführten aktiven Nitrilen ist eines [l-Alanin]-nitril.

[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-l-alanin  $C_6H_{11}O_2NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Chlorid der d- $\alpha$ -Brom-propionsäure, l-Alanin und wäbr. Natronlauge (E. FISCHER, RASKE, B. 39, 3992). — Oktaederartige Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt gegen  $170^\circ$  unter Aufschäumen und Bräunung. Leicht löslich in Methylalkohol, löslich in Alkohol und Aceton, in Essigester, Chloroform und Äther, fast unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+68,21^\circ$  (in Wasser; 15,0315 g der Lösung enthalten 0,3793 g).

[l-Alanyl]-diglycyl-[l-alanyl]-glycyl-glycin  $C_9H_{15}O_5N_4 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Methylester entsteht durch Erhitzen des [l-Alanyl]-glycyl-glycin-methylesters auf  $100^\circ$ ; man verseift ihn durch Schütteln mit n-Natronlauge (E. FISCHER, B. 39, 2924). — Körniges Pulver (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich gegen  $207^\circ$  unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser, äußerst schwer in Alkohol.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+12,9^\circ$  (0,3212 g Substanz in 4,3913 g wäbr. Lösung).

Methylester  $C_9H_{15}O_5N_4 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen des [l-Alanyl]-glycyl-glycin-methylesters auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, B. 39, 2924). — Rosafarbenes Pulver. Sintert gegen  $175^\circ$ , schmilzt bei  $185^\circ$  unter Zers. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt starke Biuret-färbung.

[d-Alanyl]-l-alanin  $C_6H_{11}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-l-alanin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, RASKE, B. 39, 3965). — Zeigt Krystallform und Eigenschaften des [l-Alanyl]-d-alanins (S. 386). Schmilzt bei 275–276° (korrr.) unter Zers.  $[\alpha]_D^{25}$ : +68,71° (in Wasser; 4,6469 g Lösung enthalten 0,3620 g Substanz);  $[\alpha]_D^{25}$ : +65,96° in salzsaurer Lösung (0,5562 g in 6,5 ccm Salzsäure [D: 1,1] zu 7,8017 g gelöst). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) auf 100° salzsaures dl-Alanin. Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen Ester, aus dem bei der Einw. von alkoh. Ammoniak die (intramolekular inaktive) trans-Form des 3,6-Dioxo-2,5-dimethyl-piperazins (Syst. No. 3587) entsteht.

c) *Optisch aktive Alanin-Derivate, deren sterische Zugehörigkeit nicht festgestellt ist.*

In schwefelsaurer Lösung rechtsdrehendes Alaninnitril  $C_3H_5N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Durch fraktioniertes Umkrystallisieren des d-Tartrats des dl-Alaninnitrils läßt sich dieses in die d-Tartrate des rechtsdrehenden und des linksdrehenden Alaninnitrils zerlegen (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1195). — Sulfat. Ein teilweise racemisiertes Produkt zeigte  $[\alpha]_D^{25}$ : +10°. — Salz der d-Weinsäure  $C_3H_5N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$ . 100 ccm Alkohol lösen bei 16° 1,91 g.  $[\alpha]_D^{25}$ : +23°.

In schwefelsaurer Lösung linksdrehendes Alaninnitril  $C_3H_5N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. siehe bei der vorstehenden Verbindung. — Sulfat.  $[\alpha]_D^{25}$ : -11,4° (D.). — Salz der d-Weinsäure  $C_3H_5N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$ . 100 ccm Alkohol lösen bei 16° 0,66 g.  $[\alpha]_D^{25}$ : +13°.

d) *Inaktive  $\alpha$ -Amino-propionsäure, dl-Alanin  $C_3H_5O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .*

B. Durch mehrstündiges Erhitzen von  $\alpha$ -Chlor-propionsäure-äthylester mit konz. wäßr. Ammoniak auf 100° (KOLBE, A. 113, 221). Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Brom-propionsäure mit alkoh. Ammoniak (KEKULÉ, A. 130, 18). — N-Acetyl-alanin entsteht durch Einw. von Brenztraubensäure auf ihr Ammoniumsalz; es wird durch Salzsäure in Alanin übergeführt (DE JONG, R. 19, 282; vgl. ERLÉNMEYER jun., A. 337, 209). Alanin bildet sich urch Reduktion der  $\alpha$ -Oximino-propionsäure (Bd. III, S. 615) mit Zinn und Salzsäure (GUTKNECHT, B. 13, 1118). — Durch Kochen von  $\alpha$ -Amino-propionitril mit 2 Mol.-Gew. Barytwasser (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1192). Aus wäßr. Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure beim Abdampfen (STRECKER, A. 75, 29; vgl. LJUBAWIN, ZK. 13, 504; B. 14, 2886). — Durch Reduktion von dl-Serin  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 376) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor bei 120–125° (E. FISCHER, LEUCHS, C. 1902 I, 762). Aus Cystein (Syst. No. 376) durch Erhitzen des Hydrochlorids auf 140–150° (neben anderen Produkten) (MÖRNER, H. 42, 360).

— Bei 6-stdg. Erhitzen von Hydropyruvinureid  $OC \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \quad \quad \quad \text{OC} \text{---} \text{NH} \end{matrix} CO$  (Syst. No. 4171) mit wäßr. Barytlösung auf 165° (GABRIEL, A. 348, 70). Beim Erhitzen von C-Methyl-hydantoin (Syst. No. 3587) mit krystallisiertem Baryt auf 130–145° (HEINTZ, A. 169, 126).

*Darst.* In eine Druckflasche bringt man eine Lösung von 18 g Salmiak in wenig Wasser, darauf eine äther. Lösung von 13,2 g Acetaldehyd und tröpfelt allmählich unter Kühlung eine wäßr. Lösung von 20 g Kaliumcyanid hinzu. Dann schüttelt man 3–4 Stdn. bei Zimmertemperatur. Die wäßr. Schicht wird  $\frac{1}{2}$  Stde. mit demselben Vol. rauchender Salzsäure gekocht und dann auf dem Wasserbad eingedunstet; der Rückstand enthält salzsaures Alanin. Aus der durch  $CaCl_2$  getrockneten äther. Schicht kann durch HCl salzsaures  $\alpha$ -Amino-propionitril ausgefällt werden (ZELINSKY, STADNIKOW, B. 41, 2061; ZK. 40, 792). — Man vermischt die wäßr. Lösung von 2 Tln. Aldehydammoniak und 1 Tl. Blausäure mit überschüssiger Salzsäure und verdampft im Wasserbade. Der sich ausscheidende Salmiak wird abfiltriert, und dem durch Eindunsten auf dem Wasserbad von HCl möglichst befreiten Rückstande wird durch wenig Wasser das salzsaure Alanin entzogen; man kocht dann die Lösung mit  $Pb(OH)_2$ , filtriert in der Siedehitze und entfernt das gelöste Blei durch  $H_2S$  (STRECKER, A. 75, 29).

Nadeln oder Säulen (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (SCHMELCHER, Z. Kr. 20, 127; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 214). Sublimiert oberhalb 200° (STR.). F: 295° (korrr.) (E. F. L.). — Löslich in 4,6 Tln. Wasser bei 17°, in 500 Tln. kaltem 80%/igem Alkohol, unlöslich in Äther (STR.). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: HOLLEMAN, ANTUSCH, R. 13, 297. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 389,2 Cal., bei kon-

stantem Vol.: 389,0 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 226), 387,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380), 390,3 Cal. (E. FISCHER, WEDE, *C.* 1904 I, 1548). — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 333. Elektrische Leitfähigkeit: LEY, *B.* 42, 372, 373. — Alanin reagiert gegen Phenolphthalein (SCHIFF, *A.* 319, 61) sowie gegen Methylorange (VELEY, *Soc.* 91, 155) ganz schwach sauer. Messungen über die amphotere Natur: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 560, 579, 585; VELEY, *Soc.* 91, 158.

Zur Spaltung in die optisch aktiven Komponenten führt man das dl-Alanin mit Benzoylchlorid in N-Benzoyl-dl-alanin über, kombiniert dieses mit Brucin und zerlegt das Brucinsalz durch fraktionierte Krystallisation in die aktiven Salze, die man mit 20%iger Salzsäure bei 100° verseift (E. FISCHER, *B.* 32, 2454). Aktivierung von inaktivem Alanin durch biochemische Vorgänge s. S. 389.

Bei der Belichtung einer wäßr. Lösung von Alanin in Gegenwart von Uranylsulfat entsteht Acetaldehyd (NEUBERG, *Bio. Z.* 13, 317). Alanin zerfällt bei der trocknen Destillation teilweise in Äthylamin und  $CO_2$  (LIMPRICHT, *A.* 101, 297). Beim Erhitzen von Alanin im Chlorwasserstoffstrom auf 180–200° entstehen Alaninanhydrid  $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_3$

(Syst. No. 3587) und Wasser (PREU, *A.* 134, 372; RICHARDSON, ADAMS, *Am.* 20, 132), daneben Äthylamin und  $CO_2$  (PREU). Alanin zerfällt beim Erhitzen mit konz. Phosphorsäure auf 220° in Acetaldehyd,  $CO_2$  und  $NH_3$ ; daneben entstehen Äthylamin und  $CO_2$  (DRECHSEL, *B.* 25, 3502). Bei der Elektrolyse von Alanin in wäßr. Lösung entstehen Acetaldehyd,  $NH_3$  und vielleicht Diaminobutan (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 289). — Alanin wird in wäßr. Lösung von Ozon kaum angegriffen (HARRIES, LANGHELD, *H.* 51, 374). Gibt beim Erwärmen mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd Acetaldehyd,  $CO_2$  und  $NH_3$  (BREINL, BAUDISCH, *H.* 52, 168); bei der Oxydation mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von  $FeSO_4$  entsteht außerdem Essigsäure (DARIN, *C.* 1906 I, 822). Durch Bleidioxyd wird Alanin beim Erwärmen in wäßr. Lösung unter Bildung von Acetaldehyd,  $CO_2$  und  $NH_3$  gespalten (STRECKER, *A.* 75, 41). Gibt bei der Einw. von berechneten Mengen wäßr. Natriumhypochloritlösung in der Kälte eine Lösung von  $\alpha$ -[N-chlor-amino]-propionsaurem Natrium, die beim Erwärmen Acetaldehyd liefert (LANGHELD, *B.* 42, 392, 2368; D. R. P. 226226; *C.* 1910 II, 1104). — Alanin liefert in Acetylchlorid mit Phosphorpentachlorid salzsaures Alanylchlorid (E. FISCHER, *B.* 38, 618). — Wird in wäßr. Lösung durch nitrose Gase in Milchsäure übergeführt (STR.). — Gibt beim Eindampfen mit Kalilauge Blausäure, Essigsäure, Ammoniak und Wasserstoff (STR.). Ist relativ beständig gegen konz. Schwefelsäure, die bei etwa 180°  $CO$  zu entwickeln beginnt (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* 39, 56; vgl. STR., *A.* 75, 41).

Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Alanin mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und Methylalkohol unter Zusatz von Kalilauge bis zur bleibenden alkal. Reaktion entsteht Dimethylalanin-hydroxymethylat (S. 392) (WEISS, *Ar.* 228, 187). Die Einw. von überschüssigem Äthyljodid in Gegenwart alkoh. Kalilauge bei 100° führt nur zur Bildung von Diäthylalanin (DUVILLIER, *Bl.* [3] 3, 505). — Alanin verbindet sich mit Formaldehyd zu Methylalanin (S. 394) (SCHIFF, *A.* 319, 63). — Beim Behandeln von Alanin mit Chloracetylchlorid und Natronlauge entsteht Chloracetylalanin (E. FISCHER, *B.* 37, 2490). Durch Einw. von Oxalester und etwas Alkohol auf Alanin bildet sich Oxalyl-bis-alaninäthylester  $[C_2H_4 \cdot O_2 \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO]_2$  (SCHIFF, *B.* 18, 490). Läßt man auf wäßr. Alaninlösung abwechselnd  $CO_2$  und Kalkmilch einwirken, so entsteht alanin-N-carbonsaures Calcium (SIEGFRIED, *H.* 44, 90; S., NEUMANN, *H.* 54, 431). Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Alanin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung entsteht  $\alpha$ -ureido-propionsaures Kalium (S. 396) (ANDREASCH, *M.* 23, 805; vgl. URECH, *A.* 165, 99); dieselbe Säure entsteht beim Kochen von Alanin mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* 41, 2960). Einw. von Chlorcyan auf Alanin: I. TRAUBE, *B.* 15, 2111. Beim Stehen konz. Lösungen von Alanin und Cyanamid mit wenig Ammoniak entsteht  $\alpha$ -Guanidino-propionsäure (S. 396) (BAUMANN, *A.* 167, 83). Durch Behandeln von Alanin, gelöst in Kalilauge, mit alkoh. Methylsenföl und Kochen des entstandenen  $\alpha$ -[methylthioureido]-propionsauren Kaliums  $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2K$

mit Salzsäure entsteht Dimethyl-thio-hydantoin  $SC \begin{smallmatrix} N(CH_3) \cdot CO \\ NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3587)

(MABCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3285). Das Natriumsalz des Alanins gibt, in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat geschüttelt,  $\alpha$ -[phenylureido]-propionsaures Natrium (Syst. No. 1628) (PAAL, *B.* 27, 976); erhitzt man trockenes Alanin mit Phenylisocyanat im Druckrohr auf 100°, so entstehen Methyl-phenyl-hydantoin (Syst. No. 3587) und Carbanilid (KÜHN, *B.* 17, 2883). Alanin, gelöst in 1 Mol.-Gew. Kalilauge, liefert mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Phenylsenföl  $\alpha$ -[phenylthioureido]-propionsaures Kalium (Syst. No. 1637) (MA., NEU., STR.); beim Zusammenschmelzen von Alanin mit Phenylsenföl entsteht Methyl-phenyl-thiohydantoin (Syst. No. 3587) (ASCHAN, *B.* 16, 1544; 17, 421).

dl-Alanin ist für Aspergillus- und Penicillium-Arten ein guter Nährstoff (EMMERLING, *B.* 35, 2289; ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* 47, 395; vgl. dagegen E. FISCHER, *B.* 32, 2459).

dl-Alanin wird durch *Penicillium glaucum* (ULPIANI, CONDELLI, *G.* 30 I, 377; MC KENZIE, HARDEN, *Soc.* 83, 428), sowie durch *Aspergillus niger* (E. FISCHER, *B.* 32, 2459; MC K., H.) in der Weise angegriffen, daß das d-Alanin assimiliert wird und das l-Alanin zurückbleibt; Cholera-bazillen zerstören hingegen das l-Alanin (U., C.). Bei der Zers. durch *Bacillus putrificus* entsteht Propionsäure (BRASCH, *Bio. Z.* 22, 408). — Giftigkeit: GAGLIO, *Annali di chimica e di farmacologia* [4] 7, 65; *J.* 1888, 2447. dl-Alanin schmeckt stark süß (STR., *A.* 75, 31). Nach Eingabe von dl-Alanin an Hunde oder Menschen ist im Harn l-Alanin nachweisbar (PLAUT, REESE, *B. Ph. P.* 7, 428; SCHITTENHELM, KATZENSTEIN, *C.* 1906 I, 1279; ABDERHALDEN, SCHI., *H.* 51, 329). dl-Alanin liefert im Tierkörper Glykogen und Milchsäure (NEUBERG, LANGSTEIN, *C.* 1903 II, 1453; vgl. KRAUS, *Berl. klin. Wchschr.* 41, 8). Sonstige Angaben über das Schicksal des dl-Alanins im Tierkörper unter verschiedenen Bedingungen: SALKOWSKI, *H.* 4, 125; STOLTE, *B. Ph. P.* 5, 21; EMBDEN, SALOMON, *B. Ph. P.* 5, 507; HIRSCH, *C.* 1905 I, 1174; ABD., TER., *H.* 47, 160, 171; ALMAGIA, EM., *B. Ph. P.* 7, 298; PLAUT, REESE, *B. Ph. P.* 7, 427; BÖNNIGER, MOHR, *Ztschr. f. exper. Path. u. Ther.* 3, 685; BORCHARDT, LANGE, *B. Ph. P.* 9, 124; BAER, BLUM, *B. Ph. P.* 10, 90; OPPENHEIMER, *B. Ph. P.* 10, 275; BRUGSCH, HIRSCH, *C.* 1907 I, 55; 1908 I, 874; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 154.

Alanin ist nur aus konz. Lösung durch Phosphorwolframsäure fällbar (LEVENE, BEATTY, *H. 47*, 150). — Folgende Reaktionen können zur Identifizierung bzw. Abscheidung des Alanins dienen: Eine wäbr. Lösung von Alanin gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Dicarboxylat Benzoyl-alanin  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 920) (E. FISCHER, *B.* 32, 2454). Nach BAUM (*B.* 37, 2957) eignet sich zur Abscheidung des Alanins noch besser das durch Einw. von Brenzschleimsäurechlorid entstehende Furoyl-alanin (Syst. No. 2574). Durch Schütteln von Alanin mit  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid und Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern erhält man [ $\beta$ -Naphthalin-sulfonyl]-alanin  $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 1526) (E. F., BERGELL, *B.* 35, 3780, 3781; 37, 3107; vgl. EMBDEN, REESE, *B. Ph. P.* 7, 424; PLAUT, REESE, *B. Ph. P.* 7, 428). SIEGFRIED (*H.* 43, 70) empfiehlt an Stelle von  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid das Nitrotoluolsulfochlorid  $(O_2N) \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)_2 \cdot (SO_2Cl)_2$ . Beim Schütteln einer alkal. Alaninlösung mit  $\alpha$ -Naphthyl-isocyanat entsteht  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Naphthyl-ureido]-propionsäure  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 1718) (NEUBERG, MANASSE, *B.* 38, 2363; N., ROSENBERG, *Bio. Z.* 5, 456). — Nachweis von Alanin und Glycin nebeneinander: HERZOG, *C.* 1907 I, 762; *A.* 351, 264. Alanin und Glycin lassen sich dadurch trennen, daß man das Gemisch in eiskühlem Barytwasser löst, bis zur Entfärbung von Phenolphthalein  $CO_2$  einleitet und wieder mit Baryt alkalisch macht, worauf sich das Bariumsalz der Glycin-N-carbonsäure abscheidet, während Alanin-N-carbonsäure in Lösung bleibt (SIEGFRIED, *B.* 39, 400). Zur Trennung von Alanin und Glycin in wäbr. Lösung kann ferner Pikrinsäure dienen, die das Glycin als schwer lösliches Pikrat ausfällt (LEVENE, *C.* 1906 I, 1779).

$Cu(C_2H_5O_2N)_2 + H_2O$ . Zur Konstitution vgl. BRUNI, FORNARA, *R. A. L.* [5] 13 II, 27; *G.* 34 II, 519. Tiefblaue Nadeln oder Prismen (STRECKER, *A.* 75, 36; GUTKNECHT, *B.* 13, 1118). Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol; wird bei 130° wasserfrei (HEINTZ, *A.* 169, 127). —  $Cu(C_2H_5O_2N)_2 + 3 H_2O$ . Tiefblaue Krystalle (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* 41, 2062; *Jk.* 40, 793). —  $AgC_2H_5O_2N$ . Gelbliche Nadelchen. Leicht löslich in Wasser (STR.). —  $2 Pb(C_2H_5O_2N)_2 + Pb(OH)_2 + 5 H_2O$ . Farblose glasglänzende Nadeln. Wird wasserfrei bei 100° (STR.). —  $Ni(C_2H_5O_2N)_2 + 4 H_2O$  (ORLOW, *C.* 1897 II, 193; BRUNI, FORNARA). Blaue Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser; verliert das Krystallwasser bei 108–110°; 100 Tle. wäbr. Lösung von gewöhnlicher Temp. enthalten 0,76 Tle. wasserfreies Salz (ORL.).

$2 C_2H_5O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Wasser + Alkohol) (STRECKER, *A.* 75, 34). —  $C_2H_5O_2N + HCl$ . Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Alkohol (STR.). — Platindoppelsalz. Gelbe Nadeln (aus Äther-Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol (STR.). —  $C_2H_5O_2N + HNO_3$ . Zerfließliche Säulen. Monoklin prismatisch (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 365; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 214). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol (STR.; KOLBE, *A.* 113, 222).

**Inakt.  $\alpha$ -Amino-propionsäure-methylester, dl-Alanin-methylester**  $C_4H_9O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht als salzsaures Salz durch Behandlung des dl-Alanins (mit Methylalkohol und HCl (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 560). — Darst. des freien Esters aus dem salzsauren Salz: FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* 25, 77. — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 38–41°;  $D_{20}^{25}$ : 1,0309 (F., F.). — In Wasser mit alkal. Reaktion löslich; zersetzt sich nach einigen Tagen oder bei 24-stdg. Erhitzen unter Bildung von Alaninamid (Syst. No. 3587) (F., F.). — Liefert mit  $NH_3$  in Methylalkohol dl-Alaninamid (F., F.). Gibt mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung  $\alpha$ -Diazo-propionsäure-methylester (Syst. No. 3642) (C., L.; C., MÜLLER, *B.* 37, 1270). —  $C_4H_9O_2N + HCl$ . Zerfließliche Prismen. F: 157° C., L., 158° (F., F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (C., L.).

**Inakt.  $\alpha$ -Amino-propionsäure-äthylester, dl-Alanin-äthylester**  $C_5H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Behandlung von dl-Alanin in Alkohol mit HCl (CURTIUS, GOEBEL, *J. pr.* [2] 37, 159; C., KOCH, *J. pr.* [2] 38, 487; E. FISCHER, KAUTZSCH, *B.* 38, 2376 Anm. 3). Bei der Reduktion des  $\alpha$ -Nitroso-propionsäure-äthylesters (Bd. II, S. 262) mit Natriumamalgam und Wasser (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 1894). Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Triazo-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 263) mit Aluminiumamalgam in feucht-äther. Lösung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 93, 1864). — *Darst.* Man leitet HCl in die siedende Suspension von 10 g dl-Alanin in 30 ccm absol. Alkohol bis zur Lösung und engt unter stark vermindertem Druck ein (HARRIES, WEISS, *A.* 327, 381) bei höchstens 35° Badtemperatur (E. F., *B.* 34, 442); den sirupösen Rückstand behandelt man unter Kühlung (ähnlich wie salzsauren Glycinester, s. S. 341) mit 33%iger Natronlauge und festem Kaliumcarbonat und äthert dann aus (E. F.). — Öl.  $K_{D_{20}}: 48^{\circ}$ ;  $D_{20}^{25}: 0,9846$  (E. F.). — Scheidet bei mehrwöchigem Stehen Krystalle von Alaninanhydrid (Syst. No. 3587) ab (E. F.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung  $\alpha$ -Amino-propionaldehyd (NEUBERG, KANSKY, *B.* 41, 962; *Bio. Z.* 20, 456). Gibt mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung  $\alpha$ -Dialzo-propionsäure-äthylester (Syst. No. 3642) (C., MÜLLER, *B.* 37, 1269). Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid Dimethyl-[ $\alpha$ -amino-äthyl]-carbinol (S. 294–295) (KRASSUSKI, *C. r.* 146, 237; *JK.* 40, 164). Das salzsaure Salz gibt in wäßr. Lösung mit äther. Acetaldehyd und wäßr. Cyankaliumlösung ein Nitril, das beim Verseifen Iminodipropionsäure liefert (STADNIKOW, *B.* 40, 1018; *JK.* 39, 446). —  $C_5H_{11}O_2N + HCl$ . Sehr hygroskopische, büschelförmige Krystalle. *F.*: 64–68° (C., KOCH, *J. pr.* [2] 38, 487). — Salz der d-Weinsäure. Löslich in etwa 10 Tln. siedendem absol. Alkohol und in 206 Tln. Alkohol bei 25° (KRAUSE, *M.* 29, 1130). — Pikrat s. Syst. No. 523.

**Inakt.  $\alpha$ -Amino-propionsäure-chlorid, dl-Alanylechlorid**  $C_3H_5ONCl = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus dl-Alanin in Acetylchlorid durch  $PCl_5$  bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, *B.* 38, 618). —  $C_3H_5ONCl + HCl$ . Kryställchen. Beginnt oberhalb 110° zu sintern.

**Inakt.  $\alpha$ -Amino-propionsäure-amid, dl-Alanin-amid**  $C_3H_5ON_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 15 g dl-Alanin-methylester und 80 ccm bei 0° mit  $NH_3$  gesättigtem Methylalkohol (FRANCHIMONTI, FRIEDMANN, *R.* 25, 77). Aus dl-Alanin-äthylester und verflüssigtem Ammoniak (KÖNIGS, MYLO, *B.* 41, 4432). — Hygroskopische Krystalle (aus Methylalkohol + Äther). *F.*: 62°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol (E. F.). — Zersetzt sich bei 175° unter Bildung von Alaninanhydrid (F., F.). —  $C_3H_5ON_2 + HCl$ . *F.*: 170°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (F., F.). —  $C_3H_5ON_2 + HBr$ . Krystallinische Masse (SCHIFF, *A.* 319, 302). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2C_3H_5ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Rote Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 208–209°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (F., F.).

**dl-Alanyl-glycin**  $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhitzt [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycin mit der fünffachen Menge 25%igem wäßr. Ammoniak 20 Minuten auf 100° im geschlossenen Rohr (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* 340, 130). — Kugelige Aggregate von Nadeln. *F.*: 235° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther; reagiert schwach sauer; löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe (E. F., A.). — Bindung von  $CO_2$  in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* 54, 442. Abbau durch den Preßsaft von *Psalliotia campestris*: ABDERHALDEN, RILLIET, *H.* 55, 395. Hydrolyse durch Pankreassaft: E. F., ABD., *H.* 46, 60. Abbau durch Plasma und Serum des Pferdeblutes: ABD., OPFLER, *H.* 53, 295. Abbau durch Rinderblutplasma: ABD., MC LESTER, *H.* 55, 371. Abbau durch rote Blutkörperchen des Pferdes und des Rindes: ABD., DEETJEN, *H.* 51, 334; ABD., MANWARING, *H.* 55, 377. Abbau durch den Preßsaft von Schweineaugenlinsen: ABD., LUSSANA, *H.* 55, 391, von Kälberhirn: ABD., LU., *H.* 55, 393.

**dl-Alanyl-glycyl-glycin**  $C_7H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycyl-glycin mit 25%igem Ammoniak auf 100° (E. FISCHER, *B.* 36, 2987). — Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). *F.*: 214° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (E. F.). — Hydrolyse durch Pankreassaft: E. F., ABDERHALDEN, *H.* 46, 65; durch Rinderleberpreßsaft: ABD., RONA, *H.* 49, 31; durch Blutkörperchen: ABD., DEETJEN, *H.* 51, 334; durch das Plasma und das Serum des Pferdeblutes: ABD., OPFLER, *H.* 53, 295.

**dl-Alanyl-diglycylglycin**  $C_9H_{18}O_5N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dl-[ $\alpha$ -Brom-propionyl]-diglycylglycin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *B.* 41, 864). — Feinkrystallinisches Pulver (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich gegen 242° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Aceton und Essigester. — Gibt mit Phosphorwolframsäure eine Fällung, die sich im Überschuß des Fällungsmittels löst. Gibt starke Biuret-färbung.

di-Alanin-glycylamid  $C_4H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von 25%igem wäBr. Ammoniak unter guter Kühlung auf N-Chloracetyl- $\alpha$ -chlor-propionamid (Bd. II, S. 249) (BERGELL, FRIGL, *H.* 54, 284). —  $C_4H_{11}O_3N_3 + HCl$ . Nadelchen. Sintert bei 230°, schmilzt bei 236°. Leicht löslich in Wasser. Wird von Alkalien schon in der Kälte unter Abgabe von Ammoniak zersetzt.

Inakt.  $\alpha$ -Amino-propionsäure-nitril, di-Alanin-nitril, inakt. [ $\alpha$ -Cyan-äthyl]-amin  $C_3H_7N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . Darst. Man suspendiert Aldehydammoniak oder Tris-äthylidenimin in absol. Alkohol, kühlt die Flüssigkeit auf 8° bis 10° ab, versetzt sie mit einem geringen Überschuß von wasserfreier Blausäure und säuert mit alkoh. Schwefelsäure (1 Tl.  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  und 2 Tle. Alkohol) in Gegenwart von Lackmus an, filtriert das sich abscheidende Ammonsulfat ab und säuert das Filtrat weiter an, bis es gegen Methylorange sauer reagiert, worauf das Sulfat des  $\alpha$ -Amino-propionitrils ausfällt (DELÉPINE, *Bl.* [3] 29, 1183; vgl. ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 121). Darst. aus Acetaldehyd, Salmiak und Kaliumcyanid nach ZELINSKY, STADNIKOW (*B.* 41, 2061; *ZE.* 40, 792) s. bei di-Alanin (S. 387). — Sehr unbeständige Flüssigkeit. Destilliert selbst im Vakuum nicht völlig unzersetzt (D.). Neutralisationswärme: D. Einbasisch gegenüber Methylorange, neutral gegenüber Phenolphthalein (D.). — Verliert rasch Ammoniak und geht in  $\alpha, \alpha'$ -Imino-dipropionitril (S. 398) über (E., P.). Liefert beim Kochen mit 2 Mol-Gew. Barytwasser Alanin (D.). Das Platindoppelsalz zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniumplatinchlorid und salzsaures Alanin (E., P.). Das salzsaure Salz reagiert mit Acetaldehyd und Cyankalium unter Bildung von  $\alpha, \alpha'$ -Imino-dipropionitril (Str., *B.* 40, 1016; *ZE.* 39, 444). Aus  $\alpha$ -Amino-propionitril und Phenylisocyanat in Äther entsteht N-[ $\alpha$ -Cyan-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1628) (D.). —  $C_3H_7N_3 + HCl$ . Nadeln. F: 115–117° (Z., S.), 132–138° (Zers.) (D.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (D.; vgl. E., P.). —  $2 C_3H_7N_3 + H_2SO_4$ . Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Kochen der wäBr. Lösung in Ammonsulfat, Aldehyd und Cyanwasserstoff. — Salz der d-Weinsäure  $C_3H_7N_3 + C_4H_4O_6 + H_2O$ . Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: +17,3°. Wird bei 100° wasserfrei. Läßt sich durch fraktioniertes Krystallisieren in das d-Tartrat des l- und des d-Alaninnitrils zerlegen (D.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_3H_7N_3 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (E., P.). Zersetzt sich vor dem Schmelzen (D.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.).

Inakt.  $\alpha$ -Methylamino-propionsäure, Methyl-di-alanin  $C_4H_9O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 15 Tln.  $\alpha$ -Chlor-propionsäure-äthylester und 30 Tln. wäBr., bei 15° gesättigtem Methylamin durch 2–3 stdg. Erhitzen auf 120–130°; das Produkt wird destilliert und der Rückstand mit Baryt gekocht (LINDENBERG, *J. pr.* [2] 12, 246). Aus  $\alpha$ -Brom-propionsäure in 33%iger wäBr. Methylaminlösung (FRIEDMANN, *B. Ph.* P. 11, 164). Man erhitzt 20 g  $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester mit 30 g 33%igem wäBr. Methylamin im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. auf 140° und kocht das erhaltene Gemisch der  $\alpha$ -Methylamino-propionsäure und ihres Methylamids mit Barytwasser (GANSSE, *H.* 61, 26). — Rhombische (SCHMELCHER, *Z. Kr.* 20, 128), wasserfreie (L.) Prismen (aus absol. Alkohol); monoklin holocedrische (SOMMERFELD, *H.* 61, 28) Prismen mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus Wasser); hält auch beim Umkrystallisieren aus 96%igem Alkohol  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser fest (G.). Wird wasserfrei bei 105° (G.). Sintert bei 280°; sublimiert zum Teil unverändert von 292° ab (G.). Löslich in heißem Alkohol, etwa 1 : 10 (G.); ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem absol. Alkohol (L.). — Gibt mit Cyanamid in Wasser und etwas Ammoniak bei längerem Stehen

$CH_3 \cdot N-CH \cdot CH_3$   
Dimethylhydantoin-imid  $HN: \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH-CO \end{array}$  (Syst. No. 3587) (G.; vgl. L.). Bei der

Einw. von Phenylisocyanat in alkal. Lösung unter Kühlung entsteht Dimethyl-phenylhydantoin (Syst. No. 3587) (Fz.). Schmeckt süß (L.). Resorption im Tierkörper: Fz.

$Cu(C_4H_9O_3N)_2 + H_2O$ . Hellblaue Blättchen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (G.).

$C_4H_9O_3N + HCl$ . Zerfließliche Krystalle. F: 110° (L.). Sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol (G.). —  $C_4H_9O_3N + HNO_3$ . Prismen. F: 126°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (L.). —  $C_4H_9O_3N + H_2SO_4$ . Krystalle. Schmilzt unscharf bei 130–135°; sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol (G.). —  $2 C_4H_9O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Honiggelbe Prismen. Nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (L.; G.). Die Krystalle sind nach L. wasserfrei und zersetzen sich oberhalb 110°; nach G. enthalten sie 2 Mol.  $H_2O$ , werden bei 105° wasserfrei und schmelzen unter Zers. bei 202°.

Inakt.  $\alpha$ -Methylamino-propionsäure-äthylester, Methyl-di-alanin-äthylester  $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus inakt.  $\alpha$ -Methylamino-propionsäure und absol. Alkohol durch HCl (GANSSE, *H.* 61, 32). — Öl. Kp: 42–43°. D<sub>4</sub>: 0,9602.



**Inakt.  $\alpha$ -Methylamino-propionsäure-methylamid, Methyl-dl-alanin-methylamid**  $C_5H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Man erhitzt 20 g  $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester mit 30 g 33%iger alkoh. Methylaminlösung im zugeschmolzenen Rohr 6 Stdn. auf 120° (GANSSE, *H.* 61, 32). — Krystalle. *F.*: 43,2°. *Kp.*: 110°. —  $C_5H_{11}ON_2 + HCl + AuCl_3$ . Citronengelbe Prismen. Schmilzt unscharf bei 159–165°. —  $2 C_5H_{11}ON_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Krystalle. *F.*: 201° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

**Inakt.  $\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure, Dimethyl-dl-alanin**  $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-propionsäure und 3 Mol.-Gew. wäbr. Dimethylamin bei 100° (DUVILLIER, *Bl.* [3] 7, 99). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt und verflüchtigt sich beim Erhitzen unter partieller Zers. (D.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther (D.). — Verhalten im Tierkörper: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 195. —  $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 7 H_2O$ . Blaue Krystalle. Wird bei 120° wasserfrei. Löslich in 54 Tln. Wasser von 14° und in 14 Tln. Alkohol von 12° (D.). —  $C_5H_{11}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich (D.). —  $C_5H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (D.). —  $2 C_5H_{11}O_2N + 2 HCl + PtCl_4 + 4 H_2O$ . Orangerote Krystalle. Wird bei 110° wasserfrei. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 83,63 Tle. (D.).

**Inakt.  $\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-nitril, Dimethyl-dl-alanin-nitril, inakt. Dimethyl-[ $\alpha$ -cyan-äthyl]-amin**  $C_5H_{10}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Aus Dimethylamin, Acetaldehyd und Blausäure (HENRY, *C.* 1904 II, 945). — *Kp.*: 144°.

**Inakt.  $\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-hydroxymethylat, Dimethyl-dl-alanin-hydroxymethylat, Ammoniumbase des inakt.  $\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-methylbetains**  $C_5H_{13}O_3N = (CH_3)_2N(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. dl-Alanin mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und Methylalkohol unter stetem Zusatz von konz. Kalilauge bis zur bleibenden alkal. Reaktion; man neutralisiert die Flüssigkeit mit Jodwasserstoffsäure und fällt durch Jodjodkalium die Base in Form ihres Perjodides (?), das man in alkoh. Lösung durch  $H_2S$  in das Jodid überführt (WEISS, *Ar.* 228, 187). Das salzsaure Salz des Äthylesters  $(CH_3)_2NCl \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  entsteht beim Erwärmen von  $\alpha$ -Chlor-propionsäure-äthylester und Trimethylamin (BÄUHL, *B.* 9, 37). Entsprechend entsteht das bromwasserstoffsäure Salz aus dl- oder infolge Racemisierung auch aus d- $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester und alkoh. Trimethylamin bei 20° (E. FISCHER, *B.* 40, 5005, 5006). Aus dem Salz des Esters erhielt *B.* durch Kochen mit Baryt, *E. F.* durch Schütteln mit Silberoxyd  $\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-methylbetain  $C_5H_{13}O_3N$  (s. u.). — Salze.  $C_5H_{13}O_3N \cdot I + C_2H_5O_2N$  bzw.  $2 C_5H_{13}O_3N + HI$ . Prismen (aus Wasser und Alkohol). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (B.). —  $C_5H_{13}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Existiert in zwei Modifikationen, die denen der linksdrehenden Form (S. 383) sehr ähnlich sind (E. F.; vgl. *B.*). —  $2 C_5H_{13}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Morgenrote Krystalle (aus  $HNO_3$ -haltigem Wasser). Monoklin prismatisch (HÖRINGHOFF, *Ar.* 228, 188; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 215). Leicht löslich in heißem Wasser (WEISS).

**Anhydrid, inakt.  $\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-methylbetain**  $C_6H_{11}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O$ . *B.* siehe oben. — Sehr zerfließliche, neutral reagierende, in Äther unlösliche Krystalle von sehr süßem Geschmack (BÄUHL).

**Inakt.  $\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-äthylester-hydroxymethylat, Dimethyl-dl-alanin-äthylester-hydroxymethylat**  $C_7H_{15}O_3N = (CH_3)_2N(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . — Salze (E. FISCHER, *B.* 40, 5006).  $C_7H_{15}O_3N \cdot Cl$ . *B.* Aus dem entsprechenden Bromid in Wasser und Silberchlorid. —  $C_7H_{15}O_3N \cdot Br$ . *B.* s. oben bei Dimethyl-dl-alanin-hydroxymethylat. Sehr zerfließliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Äther). *F.*: 150–151° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt in wäbr. Lösung mit Silberoxyd  $\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-methylbetain. —  $C_7H_{15}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen. *F.*: 96° bis 97° (korr.).

**Inakt.  $\alpha$ -Äthylamino-propionsäure, Äthyl-dl-alanin**  $C_6H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Man gießt langsam 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-propionsäure in eine konz. wäbr. Lösung von 3 Mol.-Gew. Äthylamin; man vollendet die Reaktion durch 8–10-stdg. Erhitzen (DUVILLIER, *C. r.* 99, 1120; *A. ch.* [6] 7, 428). Durch Verseifung des Sulfats des entsprechenden Nitrils mit Baryt (DELAFINE, *Bl.* [3] 29, 1200). — Rhomboeder-ähnliche Krystalle mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  (aus Wasser); glänzende Blättchen (aus Alkohol) (Du., *C. r.* 99, 1121; *A. ch.* [6] 7, 430). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; bei 25° lösen 100 Tle. Wasser 52,6 Tle. und 100 Tle. Alkohol 1,9 Tle. (Du., *A. ch.* [6] 7, 430). — Gibt in wäbr. Lösung mit Cyanamid und etwas Ammoniak Methyl-äthyl-hydantoinimid (Syst. No. 3587) (Du., *C. r.* 100, 916); dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Äthyl-alanin mit Harnstoff auf 125° (Du., *Bl.* [3] 13, 487). — Salze. (Du., *A. ch.* [6] 7, 431).  $Cu(C_6H_{10}O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Dunkelblaue Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol. —

$C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Wird bei  $120^\circ$  wasserfrei.

Inakt.  $\alpha$ -Äthylamino-propionsäure-nitril, Äthyl-di-alanin-nitril, inakt. Äthyl-[ $\alpha$ -cyan-äthyl]-amin  $C_6H_{11}N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von HCN auf Äthyliden-äthylamin  $CH_2=CH:N \cdot C_2H_5$  (S. 107) (DELÉPINE, *Bl.* [3] 29, 1200; HENRY, *C.* 1904 II, 945). Aus Milchsäurenitril und Äthylamin (H.). Aus cyanwasserstoffsäurem Äthylamin und Acetaldehyd (H.). — Kp:  $153-154^\circ$  (H.). — Wird durch wäbr. Säuren in  $\alpha$ -Äthylamino-propionsäure verwandelt (H.); diese entsteht auch bei der Behandlung des Sulfats mit Baryt (D.). Wird durch Basen in Äthylamin, Acetaldehyd und HCN zerlegt (H.).

Inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure, Diäthyl-di-alanin  $C_8H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-propionsäure und 3 Mol.-Gew. wäbr. Diäthylamin bei  $100^\circ$  (DUVILLIER, *C. r.* 109, 149). Aus di-Alanin, überschüssigem Äthyljodid und alkoh. Kali bei  $100^\circ$  (D., *Bl.* [3] 3, 505). — Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser; schmilzt und siedet fast unzersetzt; etwas flüchtig mit Wasserdämpfen (D., *C. r.* 109, 150). —  $Cu(C_2H_5O_2N)_2 + H_2O$ . Tiefviolette Tafeln. Wird wasserfrei bei  $110^\circ$ . Löst sich in 168 Tln. Wasser von  $14^\circ$ , etwa ebenso löslich in Alkohol (D., *C. r.* 109, 150).

Inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-nitril, Diäthyl-di-alanin-nitril, inakt. Diäthyl-[ $\alpha$ -cyan-äthyl]-amin  $C_8H_{15}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus Milchsäurenitril und Diäthylamin auf dem Wasserbad (KLAGES, *J. pr.* [2] 65, 196). Das aus Natriumdisulfid, Acetaldehyd und Diäthylamin entstehende Prod. behandelt man mit Cyankalium (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4089). — Farbloses, campherartig riechendes Öl.  $D_4^{16}$ : 0,857; Kp<sub>760</sub>:  $81^\circ$  (KL.); Kp<sub>760</sub>:  $68^\circ$  (K., M.). — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $C_7H_{14}N_2 + HCl + AuCl_3$ . Nadeln. F:  $126^\circ$  (KL.).

Inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-hydroxymethylat, Diäthyl-di-alanin-hydroxymethylat, Ammoniumbase des inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-methylbetains  $C_8H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid (s. u.) wird erhalten, wenn man das Jodmethylat des  $\alpha$ -Diäthylamino-propionitrils mit Silberoxyd behandelt, die Lösung mit Barythydrat kocht, den Baryt durch Einleiten von  $CO_2$  entfernt und eindampft; das Anhydrid liefert mit Goldchlorid in konz. salzsaurer Lösung das Chlorosurat der Ammoniumbase (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* 36, 4191). — Chlorosurat  $C_8H_{15}O_4N \cdot Cl + AuCl_3$ . F:  $200-202^\circ$ .

Anhydrid, inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-methylbetain  $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2(CH_3)N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O$ . B. siehe oben. — Strahlige Krystallmasse, die nach vorherigem Erweichen bei  $117-119^\circ$  schmilzt (K., M.).

Inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-nitril-hydroxymethylat, Diäthyl-di-alanin-nitril-hydroxymethylat, inakt. Methyl-diäthyl-[ $\alpha$ -cyan-äthyl]-ammoniumhydroxyd  $C_9H_{19}ON_2 = (C_2H_5)_2(CH_3)N(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Das Jodid entsteht aus  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-nitril und Methyljodid in der Kälte; durch Behandeln mit Silberoxyd erhält man eine Lösung der Base (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* 36, 4191; KL., *J. pr.* [2] 65, 197). — Salze.  $C_8H_{17}N_2 \cdot I$ . Farblose Krystalle. F:  $195-196^\circ$  (Zers.) (KL., MA.).  $192^\circ$  (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4089). —  $C_8H_{17}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$ . F:  $109-110^\circ$  (KL.).

Inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-hydroxyäthylat, Diäthyl-di-alanin-hydroxyäthylat, Ammoniumbase des inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-äthylbetains  $C_9H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Das Hydrobromid des Äthylesters entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einw. von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-propionsäureester auf 3 Mol.-Gew. Triäthylamin bei  $100^\circ$ ; durch siedendes Barytwasser wird es verseift (DUVILLIER, *C. r.* 104, 1522; *Bl.* [3] 3, 142). Das Anhydrid (s. u.) wird erhalten, wenn man  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-nitril-jodäthylat mit Silberoxyd behandelt, die Lösung mit Barythydrat kocht, den Baryt durch Einleiten von  $CO_2$  entfernt und eindampft (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* 36, 4192). — Salze.  $C_9H_{20}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln (aus heißem Wasser). F:  $253^\circ$  (K., M.). —  $2C_9H_{20}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln und Tafeln (D.).

Anhydrid, inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-äthylbetain  $C_9H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O$ . B. siehe im vorstehenden Artikel. — Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei  $90-92^\circ$  (K., M.).

Inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-propionsäure-nitril-jodäthylat, Diäthyl-di-alanin-nitril-jodäthylat, inakt. Triäthyl-[ $\alpha$ -cyan-äthyl]-ammoniumjodid  $C_9H_{19}N_2I = (C_2H_5)_3NI \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$ -Diäthylamino-propionitril und Äthyljodid unter Druck bei  $100^\circ$  (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* 36, 4191). — Blättchen. F:  $178-179^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol; unlöslich in Äther.

**Inakt.  $\alpha$ -Isobutylamino-propionsäure-nitril, Isobutyl-dl-alanin-nitril, inakt. [ $\alpha$ -Cyan-äthyl]-isobutyl-amin**  $C_7H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von HCN auf Äthylidenisobutylamin (S. 167) (HENRY, C. 1904 II, 945). — Kp: 168° bis 169°.

**Inakt.  $\alpha$ -Diisobutylamino-propionsäure-nitril, Diisobutyl-dl-alanin-nitril, inakt. [ $\alpha$ -Cyan-äthyl]-diisobutyl-amin**  $C_{11}H_{22}N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus Diisobutylamin und Acetaldehyd-cyanhydrin (v. BRAUN, B. 40, 3942). — Kp<sub>16</sub>: 101–102°.

**Inakt.  $\alpha$ -Isoamylamino-propionsäure-nitril, Isoamyl-dl-alanin-nitril, inakt. [ $\alpha$ -Cyan-äthyl]-isoamyl-amin**  $C_9H_{18}N_2 = C_6H_{11} \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von HCN auf Äthyliden-isoamyl-amin (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1200). —  $2 C_9H_{18}N_2 + H_2SO_4$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

**Inakt.  $\alpha$ -Disoamylamino-propionsäure-nitril, Disoamyl-dl-alanin-nitril, inakt. [ $\alpha$ -Cyan-äthyl]-disoamyl-amin**  $C_{13}H_{26}N_2 = (C_6H_{11})_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . Kp<sub>11</sub>: 129° (v. BRAUN, B. 40, 3942).

**Inakt.  $\alpha$ -Methylenamino-propionsäure, Methylen-dl-alanin**  $C_4H_7O_2N = CH_2 \cdot N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Stehen von dl-Alanin mit 2 Thn. Formaldehydlösung (H. SCHIFF, A. 319, 63). — Amorphe Masse. In Wasser sehr leicht löslich. Zersetzt Carbonate. Wird durch Wasser gespalten. —  $Cu(C_4H_7O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Tiefblaue Krystallblättchen. Leicht löslich in Wasser.

**Inakt.  $\alpha$ -Äthylidenamino-propionsäure-nitril, Äthyliden-dl-alanin-nitril**  $C_5H_9N_2 = CH_2 \cdot CH : N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Neben anderen Produkten bei der Destillation des Prod. der Einw. von Cyanwasserstoff auf Tris-äthylidenimin (Syst. No. 3796) unter 20 mm Druck (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1185). Beim Erhitzen von Äthyliden-bis-[aminopropionsäurenitril] (s. u.) mit Eisessig oder bei der Destillation desselben unter normalem Druck, neben  $\alpha$ -Amino-propionsäurenitril (D.). — Farblose bewegliche Flüssigkeit von alkal. Geruch. Kp: 152°; Kp<sub>25</sub>: 65°. D<sub>4</sub>: 0,9085; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8984. Miscbar mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. — Spaltet in wäbr. Lösung rasch Acetaldehyd ab. Verbindet sich mit HCN unter Wärmeentwicklung in wäbr. und äther. Lösung zu  $\alpha, \alpha'$ -Imino-dipropionitril A (S. 398). Scheidet auf Zusatz von alkoh. Schwefelsäure das Sulfat des  $\alpha$ -Amino-propionsäurenitrils ab unter gleichzeitiger Bildung von Acetal.

**Inakt. Äthyliden-bis-[ $\alpha$ -amino-propionsäure-nitril], inakt. Äthyliden-bis-[alanin-nitril]**  $C_8H_{11}N_4 = CH_2 \cdot CH[NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN]_2$ . B. Neben anderen Produkten bei der Destillation des Prod. der Einw. von Cyanwasserstoff auf Tris-äthylidenimin unter 20 mm Druck (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1187). — Farblose Krystalle. F: 74–75°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther. — Zerfällt in wäbr. Lösung rasch in Acetaldehyd und  $\alpha$ -Amino-propionsäurenitril, in Eisessiglösung oder beim Destillieren unter normalem Druck in  $\alpha$ -Äthylidenamino-propionsäurenitril und  $\alpha$ -Amino-propionsäurenitril, bei längerer Aufbewahrung im zugeschmolzenen Rohr in Tris-äthylidenimin und  $\alpha, \alpha'$ -Imino-dipropionitril A. Scheidet auf Zusatz von alkoh. Schwefelsäure das Sulfat des  $\alpha$ -Amino-propionsäurenitrils unter Bildung von Acetal ab. Reagiert mit HCN energisch unter Bildung von  $\alpha$ -Amino-propionsäurenitril und  $\alpha, \alpha'$ -Imino-dipropionitril. Liefert bei der Einw. von Phenylisocyanat N-[ $\alpha$ -Cyan-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1628).

**Inakt.  $\alpha$ -Carbylamino-propionsäure, inakt.  $\alpha$ -Isocyan-propionsäure**  $C_4H_5O_2N = >C : N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . V. Findet sich im Wassermolch (Triton cristatus) in Form einer lecithinartigen Verbindung, die leicht in  $\alpha$ -Isocyan-propionsäure und ein Diolein gespalten werden kann (CALMELS, C. r. 98, 537; Bl. [2] 42, 266). — Zerfällt in Alanin und Ameisensäure. — Sehr giftig.

**Inakt.  $\alpha$ -Acetamino-propionsäure, Acetyl-dl-alanin**  $C_6H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von dl-Alanin mit Essigsäureanhydrid (DE JONG, R. 19, 288). Durch kurzes Erhitzen von dl-Alaninester mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und darauffolgende Behandlung des erhaltenen Sirups mit n-Natronlauge (E. FISCHER, OTTO, B. 36, 2115). Bei der Einw. von Brenztraubensäure auf ihr Ammoniumsalz (neben zwei Säuren  $C_6H_{11}O_4N$ ) (DE JONG, R. 19, 282). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser oder Aceton). Rhombisch (DE JONG, Z. Kr. 33, 159). F: 137,5° (kor.) (E. F., O.), 132–133° (DE J.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (DE J.), weniger in Aceton (E. F., O.), fast unlöslich in Äther (DE J.). Reagiert stark sauer (E. F., O.). — Durch Salzsäure oder Natronlauge erfolgt Spaltung in Essigsäure und Alanin (DE J.). — Salze: DE JONG, R. 19, 293.  $NH_4C_6H_9O_2N + H_2O$ . Nadeln. F: 100°. Verliert beim Erhitzen Wasser und Ammoniak. —  $Cu(C_6H_9O_2N)_2$ . —  $AgC_6H_9O_2N + H_2O$ . —  $Mg(C_6H_9O_2N)_2 + 7H_2O$ . —  $Ca(C_6H_9O_2N)_2 + 11/2 H_2O$ . —  $Ca(C_6H_9O_2N)_2 + Ca(NO_3)_2 + 6H_2O$ . —  $Ba(C_6H_9O_2N)_2 + 11/2 H_2O$ . —  $Zn(C_6H_9O_2N)_2 + H_2O$ . Sehr hygroskopisch. —  $Pb(C_6H_9O_2N)_2 + 3H_2O$ . —  $C_6H_9O_2N + HCl$ . Hygroskopische Nadeln. —  $C_6H_9O_2N + HNO_3$ . Nadeln. F: 64–65°.

Inakt.  $\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-propionsäure, Chloracetyl-di-alanin  $C_6H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus di-Alanin und Chloracetylchlorid in alkal.-wäBr. Lösung (E. FISCHER, B. 87, 2499). — Vierseitige schiefe Tafeln (aus Aceton + Chloroform). F: 125–127° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in Chloroform. — Gibt mit wäBr. Ammoniak Glycyl-di-alanin.

Inakt.  $\alpha$ -Acetamino-propionsäure-äthylester, Acetyl-di-alanin-äthylester  $C_8H_{16}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Acetamino-propionsäure durch Chlorwasserstoff und Alkohol (DE JONG, R. 19, 296). — Nadeln. F: 39–40°. — Bei der Einw. von Chlor entsteht der Chloräthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ .

Inakt.  $\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-propionsäure-äthylester, Chloracetyl-di-alanin-äthylester  $C_7H_{13}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus di-Alaninäthylester und Chloracetylchlorid in absol. Äther (E. FISCHER, OTTO, B. 86, 2112). — Nadeln und Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 48,5–49,5° (korr.). Löslich in ca. 15 Tln. Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Petroläther. — Reagiert schon in der Kälte langsam mit Silbernitrat.

Inakt.  $\alpha$ -Acetamino-propionsäure-amid, Acetyl-di-alanin-amid  $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . Rhombenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 157–158° (DE JONG, R. 19, 297).

Inakt.  $\alpha$ -Acetamino-propionsäure-nitril, Acetyl-di-alanin-nitril  $C_8H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$ -Amino-propionsäurenitril und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Benzol auf dem Wasserbade (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1193). — Blättchen. F: 102°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Inakt. [ $\alpha$ -Dibrom-n-valeryl]-alanin  $C_8H_{13}O_3NBr_2 = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus di-Alanin und  $\alpha$ -Dibrom-n-valerylchlorid in alkalischer Lösung (E. FISCHER, SUZUKI, B. 87, 2844). — Nadeln (aus siedendem Wasser). Sintert bei 110°, schmilzt bei 113–116° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Petroläther. — Gibt mit 25%igem Ammoniak bei 100° Prolylalanin  $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \end{matrix} > CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3244).

Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-alanine  $C_8H_{14}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander aus di-Alanin und di- $\alpha$ -Brom-isovalerylchlorid beim Schütteln mit Natronlauge; man trennt durch Krystallisation aus heißem Wasser, aus dem sich zuerst die minder lösliche A-Form abscheidet (E. FISCHER, SCHENKEL, A. 354, 16).

a) Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-alanin A  $C_8H_{14}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Wasser). F: 165–168° (korr.) (Zers.); unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform (E. F., SCH.).

b) Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-alanin B  $C_8H_{14}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Prismen (aus Wasser). Krystalle (aus Benzol). F: 129–132° (korr.) (Zers.); löslich in ca. 12 Tln. heißem Wasser (E. F., SCH.).

Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-alanin  $C_9H_{17}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-isocaproonylchlorid und di-Alanin in alkal. Lösung (E. FISCHER, WARBURG, A. 340, 159). — Blättchen (aus warmem Wasser). F: 123–126°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, Benzol und Toluol.

Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-alanyl-glycine  $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander beim Schütteln von di-Alanyl-glycin, gelöst in Natronlauge, mit di- $\alpha$ -Brom-isocaproonylchlorid; man trennt die Isomeren durch Ausschütteln mit Äther, der die B-Form auflöst (E. FISCHER, AXHAUSEN, A. 340, 132).

a) Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-alanyl-glycin A  $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Essigester). Sintert bei 150°, schmilzt vollständig bei 157° (korr.). Schwer löslich in Äther. — Liefert mit 25%igem Ammoniak Leucyl-alanyl-glycin A (S. 450) (E. F., A.).

b) Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-alanyl-glycin B  $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Amorph. Leicht löslich in Äther. — Liefert mit 25%igem Ammoniak Leucyl-alanyl-glycin-B (S. 450) (E. F., A.).

Lauryl-di-alanin  $C_{14}H_{27}O_4N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus di-Alanin, Laurylchlorid und Natronlauge (BONDI, Bio. Z. 17, 548). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 103–104°. Löslich in Aceton, Alkohol, Methylalkohol, weniger löslich in Äther und Benzol; unlöslich in Petroläther.

Palmityl-di-alanin  $C_{16}H_{31}O_4N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus di-Alanin und Palmitylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BONDI, FRANKL, Bio. Z. 17,

554). — Krystalle (aus Aceton). F: 106°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, weniger in Äther, Essigester, Aceton; unlöslich in Petroläther.

[ $\beta$ -Isopropyl-acrylyl]-dl-alanin  $C_9H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben viel Leucyl-alanin aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-alanin (S. 395) und  $NH_3$  (E. FISCHER, WARBURG, A. 340, 161). — Öl. — Entfärbt alkal.  $KMnO_4$ -Lösung sofort.

Äthoxalyl-dl-alanin-äthylester  $C_9H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthoxalylchlorid und salzsauerm dl-Alanin-äthylester, verteilt in Benzol, beim Kochen (KEPP, UNGER, B. 30, 584). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 169–172°.

Inakt. Oxalyl-bis-[alanin-äthylester]  $C_{12}H_{20}O_6N_2 = [-CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen beim Kochen von dl-Alanin mit Oxalester und 5–10% Alkohol (SCHIFF, B. 18, 490; vgl. B. 17, 403, 1033). Die beiden Ester werden durch fraktioniertes Krystallisieren erst aus Äther und dann aus Alkohol getrennt, worin die hochschmelzende Form schwerer löslich ist (SCH., B. 18, 490).

a) Hochschmelzende Form  $C_{12}H_{20}O_6N_2 = [-CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . Entsteht in kleinerer Menge als die tiefer schmelzende Form (SCHIFF, B. 18, 490). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 152–154°. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure in Alkohol, Oxalsäure und dl-Alanin zerlegt.

b) Tiefschmelzende Form  $C_{12}H_{20}O_6N_2 = [-CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . Nadeln (aus Wasser), Blätter (aus Alkohol). F: 125–127° (SCHIFF, B. 18, 490). Schwer löslich in kaltem Wasser. Verhält sich gegen Salzsäure wie die andere Modifikation.

Inakt. Chlorsuccinyl-dl-alanin  $C_{10}H_{16}O_5N_2Cl = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Alanin und Chlorsuccinylchlorid in alkal. Lösung (E. FISCHER, KÖNIGS, B. 37, 4598). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 210° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Gibt mit Ammoniak Fumaryl-dl-alanin.

Inakt. Fumaryl-dl-alanin  $C_{10}H_{14}O_5N_2 = [CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H]_2$ . B. Aus dem entsprechenden Diäthylester (s. u.) durch Natronlauge (E. FISCHER, KÖNIGS, B. 37, 4596). — Rhombenähnliche Blättchen. F: 275° (korr.) (Zers.). Löslich in ca. 400 Tln. siedendem Wasser. — Liefert mit wäbr. Ammoniak (D: 0,91) bei 100° inaktives Asparagyl-dl-alanin.

Inakt. Fumaryl-bis-[alanin-äthylester]  $C_{14}H_{22}O_8N_2 = [CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Aus Fumarylchlorid und dl-Alanin-äthylester in Äther (E. FISCHER, KÖNIGS, B. 37, 4596). — F: 203–205° (korr.).

Inakt. „ $\alpha$ -Carbamino-propionsäure“, Carboxy-dl-alanin, dl-Alanin-N-carbonsäure  $C_4H_7O_4N = HO_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Das Calciumsalz entsteht beim Schütteln einer mit  $CO_2$  gesättigten Lösung von dl-Alanin mit Kalk (SIEGFRIED, H. 44, 90). —  $CaC_4H_5O_4N$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen der wäbr. Lösung unter Bildung von Calciumcarbonat.

Carbäthoxy-dl-alanin  $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Alanin und Chlorameisensäureäthylester (E. FISCHER, AXHAUSEN, A. 340, 137). — Blätter (aus Äther + Petroläther). F: 84° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther.

Inakt.  $\alpha$ -Ureido-propionsäure, Carbaminyldl-alanin, inakt. N-[ $\alpha$ -Carboxy-äthyl]-harnstoff, inakt. „Lacturaminsäure“, inakt. C-Methyl-hydantoinensäure  $C_6H_9O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrstündigem Kochen von dl-Alanin mit überschüssigem Harnstoff und viel chlor- und alkalifreiem Barytwasser (LIFFICH, B. 41, 2960). Beim Erwärmen von schwefelsauerm dl-Alanin mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung (URECH, A. 165, 99). Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von dl-Alanin und  $KCN$  in nicht zu verd. wäbr. Lösung (ANDREASCH, M. 23, 805). Bei kurzem Kochen von Methyl-

hydantoin  $OC \begin{array}{l} \diagup NH-CO \\ \diagdown NH-CH \cdot CH_3 \end{array}$  (Syst. No. 3587) mit Barytwasser (HEINTZ, A. 169, 128). — Prismen, Nadeln oder Blättchen (aus Wasser); Tafeln (aus Alkohol). F: 155° (Zers.) (U.; H.), 161° (Zers.) (A.); schmilzt im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 157° (L.). Löslich in 46 Tln. Wasser von 20°, löslich in ca. 100 Tln. Alkohol (L.), unlöslich in Äther (U.; H.; L.). — Gibt beim Erhitzen auf 140° (U.); sowie beim Eindampfen mit Salzsäure (D: 1,125) (A.), Methylhydantoin. Zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° in Alanin, Kohlensäure und Ammoniak (U.). —  $KC_4H_7O_5N_2 + H_2O$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 200° bis 205° (A.). —  $Cu(C_4H_7O_5N_2)_2 + H_2O$ . Grüne Lamellen (L.). —  $AgC_4H_7O_5N_2$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (U.; L.). —  $Ba(C_4H_7O_5N_2)_2 + H_2O$  (bei 100°). Amorph. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). —  $Pb(C_4H_7O_5N_2)_2 + 2H_2O$ . Krusten (U.).

Inakt.  $\alpha$ -Guanidino-propionsäure, Guanyl-dl-alanin, inakt. „Alakreatin“  $C_5H_9O_4N_3 = HN \cdot C(NH_2) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Die konz. wäbr. Lösung von Cyanamid

und überschüssigem dl-Alanin wird mit wenig Ammoniak versetzt und sich selbst überlassen (BAUMANN, A. 167, 83; vgl. SALKOWSKI, B. 6, 535). Aus dl- $\alpha$ -Brom-propionsäure und wäBr. Guanidinlösung bei 60° (RAMSAY, B. 41, 4388). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 226° (korr.) unter Zers. (R.). Löslich in 12 Tln. Wasser von 15° kaum löslich in kaltem Alkohol (B., A. 167, 84); fast unlöslich in Äther, Aceton, leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (R.). — Geht beim Erhitzen für sich auf 180° oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in „Alakrestinin“ (vgl. unten) über (B., A. 167, 84; B. 6, 1371). Wird von frisch gefälltem Quecksilberoxyd zu Guanidin oxydiert (B., B. 6, 1372). Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Alanin und Harnstoff (bezw. Ammoniak und CO<sub>2</sub>) (B., B. 6, 1372). — Schwefelsaures Salz. Schiefe Prismen, Zersetzt sich gegen 155–160° (korr.) (R.). — Salpetersaures Salz. Rhombenähnliche Krystalle. Zersetzt sich gegen 160° (korr.) (R.).

Inakt. „Alakrestinin“  $C_4H_7ON_3 = HN \begin{array}{l} \diagup NH-CH \cdot CH_3 \\ \diagdown NH-CO \end{array}$  s. Syst. No. 3587.

Carbäthoxy-dl-alanin-äthylester  $C_8H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chlorameisensäureäthylester und einer wäBr. Lösung von dl-Alaninäthylester in Gegenwart von Natriumcarbonat (E. FISCHER, AXHAUSEN, A. 340, 138). — Nadeln. F: 25° (korr.). Kp<sub>10</sub>: 123° (korr.). Leicht löslich in Äther, schwerer in Petroläther, sehr wenig in kaltem Wasser. — Durch Alkali leicht verseifbar.

Inakt.  $\alpha$ -Ureido-propionsäure-äthylester, Carbaminyldl-alanin-äthylester, inakt. „Lacturaminsäureäthylester“  $C_8H_{15}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus salzsaurem dl-Alaninester und Kaliumcyanat (BAILEY, Am. 28, 393; HARRIES, WEISS, A. 327, 382). — Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther oder aus Benzol). F: 93° bis 94° (H., W.), 100° (B.). Löslich in 3 Tln. heißem Alkohol, in 2 Tln. Wasser, unlöslich in Äther (H., W.), leicht löslich in Chloroform (B.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumalkoholat (B.) oder beim Erhitzen mit Salzsäure (H., W.) Methylhydantoin (Syst. No. 3587).

Carbäthoxy-dl-alanin-amid  $C_8H_{15}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. 2,5 g Carbäthoxy-dl-alaninester werden mit 25 ccm bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr 24 Stdn. auf 100° erhitzt (E. FISCHER, AXHAUSEN, A. 340, 139). Aus dl-Alaninamid in Wasser mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumcarbonat (KÖNIGS, MYLO, B. 41, 4433). — Nadeln (aus warmem Essigester). F: 120–121° (korr.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in kaltem Essigester, sehr schwer in Äther und Petroläther (E. F., A.). — Gibt mit  $\frac{n}{4}$ -Natronlauge Methylhydantoin (Syst. No. 3587) (K., M.).

Carbäthoxy-dl-alanyl-glycin  $C_9H_{14}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Alanyl-glycin und Chlorameisensäureäthylester (E. FISCHER, AXHAUSEN, A. 340, 131). — Nadelchen. Sintert bei 117°, schmilzt bei 122° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in kaltem Wasser, Essigester und Aceton, sehr wenig in Äther und Petroläther.

Carbäthoxy-dl-alanyl-glycin-äthylester  $C_{10}H_{16}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man stellt aus Carbäthoxy-dl-alanin und SOCl<sub>2</sub> Carbäthoxy-dl-alanylchlorid dar und bringt dieses in Äther mit Glycinäthylester zusammen (E. F., A., A. 340, 140). — Nadeln (aus warmem Äther). Sintert bei 65°, schmilzt bei 67,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in kaltem Äther, sehr schwer in Petroläther. — Leicht verseifbar mit verd. Alkali unter Bildung von Carbäthoxy-dl-alanyl-glycin.

Carbäthoxy-dl-alanyl-glycin-amid  $C_9H_{15}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man läßt 3 g Carbäthoxy-dl-alanyl-glycinäthylester mit dem gleichen Volumen flüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohre 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen (E. FISCHER, AXHAUSEN, A. 340, 141). — Nadeln (aus warmem Aceton). Sintert bei 114°, F: 119° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Mit Kupfersulfat und Natronlauge gibt die wäBr. Lösung eine blauviolette Farbe.

Carbäthoxy-dl-alanyl-glycyl-glycin  $C_{10}H_{17}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Alanyl-glycyl-glycin und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung bei 0° (E. FISCHER, B. 36, 2988). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 161° bis 162° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther, Chloroform und Petroläther.

Inakt.  $\alpha$ -Ureido-propionsäure-amid, Carbaminyldl-alanin-amid  $C_8H_{15}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben Methylhydantoin und  $\alpha$ -Ureido-propionitril aus Acetaldehyd-Ammoniak, Kaliumcyanat, Kaliumcyanid und verd. Schwefelsäure; man behandelt das Prod. mit absol. Alkohol, wodurch zunächst  $\alpha$ -Ureido-propionsäure-amid auskristallisiert (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 7, 14). — Sehr kleine Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 196°. Löslich in Wasser, schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in

Äther. — Gibt beim Verdunsten mit Salzsäure Methylhydantoin. Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure 2 Vol. Stickoxydul und 1 Vol. Kohlendioxyd.

Inakt.  $\alpha$ -Ureido-propionsäure-nitril, Carbaminyldl-alanin-nitril  $C_4H_7ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Entsteht neben Methylhydantoin und  $\alpha$ -Ureido-propionsäureamid aus Acetaldehyd-Ammoniak, Kaliumcyanat, Kaliumcyanid und verd. Schwefelsäure (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 7, 15). — Kleine Prismen (aus Alkohol). F: 106°. Sehr leicht löslich in Wasser und in absol. Alkohol, sehr wenig in Äther. — Gibt beim Abdampfen mit verd. Salzsäure Methylhydantoin.

Inakt.  $\alpha$ -[ $\omega$ -Methyl-thioureido]-propionsäure-nitril, [N-Methyl-thiocarbaminyldl-alanin-nitril, inakt. N-Methyl-N'-[ $\alpha$ -cyan-äthyl]-thioharnstoff  $C_4H_7N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus dl- $\alpha$ -Amino-propionitril und Methylsenföl (DELEPINE, Bl. [3] 29, 1194). — Zähflüssig. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure und Alkohol Dimethylthiohydantoin  $SC(N(CH_3) \cdot CO)NH-CH \cdot CH_3$  (Syst. No. 3587).

Inakt.  $\alpha$ -[Äthylureido]-propionsäure, N-Äthyl-N-carbaminyldl-alanin, inakt. N-Äthyl-N-[ $\alpha$ -carboxy-äthyl]-harnstoff, inakt. „Äthyl-lacturaminsäure“  $C_6H_{11}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man bringt  $\alpha$ -Brom-propionsäureester mit 33%iger Äthylaminlösung zur Reaktion, setzt das Reaktionsprodukt mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung um und verseift mit kalter wäbr. Salzsäure (GABRIEL, A. 348, 80). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt bei etwa 155° unter Schäumen. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr wenig in heißem Alkohol, kaum in Essigester, unlöslich in Benzol. — Geht beim Lösen in Wasser schnell in Methyl-äthyl-hydantoin (Syst. No. 3587) über.

Inakt. Imino-essigsäure- $\alpha$ -propionsäure, inakt. Methyläthylamin- $\alpha$ - $\alpha'$ -dicarbonsäure, Carboxymethyl-dl-alanin, dl-Alanin-N-essigsäure  $C_6H_9O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man überschichtet eine wäbr. Lösung von salzsaurem Glycinäthylester mit einer äther. Lösung von Acetaldehyd, gibt eine wäbr. Kaliumcyanidlösung hinzu und kocht nach 5-stdg. Schütteln das Reaktionsgemisch mit Salzsäure (STADNIKOW, Z. 39, 1581; B. 40, 4351; C. 1908 I, 1534). — Krystalle (aus wäbr. Alkohol). Schmilzt bei 222° bis 223° (im geschlossenen Capillarröhrchen). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton. Verhält sich gegen Natronlauge wie eine einbasische Säure. —  $CuC_2H_7O_4N + 2H_2O$ , Hellblaue Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Dimethylester  $C_7H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Veresterung von Iminoessigsäurepropionsäure mit Methylalkohol und HCl (STADNIKOW, Z. 41, 912; C. 1909 II, 1988). —  $K_{p_{25}}$ : 123–124°.  $D_4^{25}$ : 1,1174.  $n_D^{25}$ : 1,4369.

Diäthylester  $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Dickflüssiges Öl.  $K_{p_{25}}$ : 122,5°; löslich in Alkohol und Äther (STADNIKOW, Z. 39, 1583; B. 40, 4352; C. 1908 I, 1534).  $D_4^{25}$ : 1,0467;  $D_4^{25}$ : 1,0527;  $n_D^{25}$ : 1,4320 (Str., Z. 41, 913; C. 1909 II, 1988).

Inakt.  $\alpha$ , $\alpha'$ -Imino-dipropionsäure A, inakt. Diäthylamin- $\alpha$ , $\alpha'$ -dicarbonsäure A  $C_8H_{15}O_4N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Diastereoisomer mit der  $\alpha$ , $\alpha'$ -Imino-dipropionsäure B (S. 399) (vgl. CLAMICIAN, SILBER, B. 39, 3959; R. A. L. [5] 15 II, 601). B. Durch Kochen des zugehörigen  $\alpha$ , $\alpha'$ -Imino-dipropionitrils (s. u.) mit Barytwasser (C. S., B. 39, 3957; R. A. L. [5] 15 II, 600; vgl.: HEINTZ, A. 160, 35; 165, 44; ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 200, 130; DELEPINE, Bl. [3] 29, 1192). Durch Verseifung des zugehörigen Monoamids (F: 232°) (s. u.) mit siedendem Barytwasser (C. S., B. 39, 3947; R. A. L. [5] 15 II, 593). — Krystalle (aus Wasser). F: 254–255°; etwas löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion, schwer in verd., sehr wenig in absol. Alkohol und in anderen Solvenzien (C. S.). Verhält sich gegen Alkalien wie eine einbasische Säure (C. S.). — Salze: C. S.  $KC_8H_{15}O_4N$ . Prismen. —  $Ag_2C_8H_{15}O_4N$ . —  $AgC_8H_{15}O_4N + AgNO_3$ . Warzen. —  $Ba(C_8H_{15}O_4N)_2$ . Nadeln.

Diäthylester  $C_9H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Dickes Öl.  $K_{p_{15}}$ : 123–124°. Löslich in Wasser (CLAMICIAN, SILBER, B. 39, 3949; R. A. L. [5] 15 II, 594).

Monoamid  $C_6H_{11}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben dem Monoamid der diastereoisomeren Säure B (S. 399) und anderen Produkten bei längerer Einw. von 3%iger Blausäure auf Acetaldehyd-Ammoniak (Syst. No. 3796), besonders im Sonnenlicht (C. S., B. 39, 3947; R. A. L. [5] 15 II, 592). — Tafeln (aus Wasser). F: 232°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Solvenzien. — Die wäbr. Lösung gibt eine intensive Biurettreaktion.

Dinitril, inakt.  $\alpha$ , $\alpha'$ -Imino-dipropionitril A, inakt. Bis-[ $\alpha$ -cyan-äthyl]-amin  $C_6H_9N_3 = NH[CH(CH_3) \cdot CN]_2$ . B. Man rührt gleichmolekulare Mengen von Gyankalium und Acetaldehyd-Ammoniak mit wenig Wasser an und läßt in das kalt gehaltene Gemisch 3 Mol.-Gew. konz. Salzsäure in dünnem Strahl einfließen (URICH, B. 6, 1115). Man dampft in gleich-

molekularen Mengen 12%ige wäßr. Blausäure und Acetaldehyd-Ammoniak (Syst. No. 3796) auf dem Wasserbade zum Sirup ein (ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 200, 137; CIAMICIAN, SILBER, B. 39, 3957; R. A. L. [5] 15 II, 599; vgl.: A. STRECKER, A. 75, 29; H. STRECKER, A. 130, 222). Bei der Einw. von HCN auf Acetaldehyd-Ammoniak oder Tris-äthylidenimin (Syst. No. 3796), neben  $\alpha$ -Amino-propionitril (DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1181; vgl. ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 200, 121, 126). Durch Einw. von HCN auf eine konz. wäßr. oder äther. Lösung von  $\alpha$ -[Äthylidenamino]-propionsäure-nitril (D.). Neben  $\alpha$ -Amino-propionitril durch Einw. von HCN auf Äthyliden-bis-[ $\alpha$ -amino-propionsäure-nitril] (D.). Neben Tris-äthylidenimin beim längeren Aufbewahren von Äthyliden-bis-[ $\alpha$ -amino-propionitril] im Druckrohr (D.).

Nadeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, Z. Kr. 3, 74; J. 1876, 342; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 222). F: 68° (E., P.; C., S.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (H. St.; E., P.), weniger in Wasser (U.; E., P.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (E., P.). — Liefert bei der Verseifung mit Barytwasser Alanin und  $\alpha,\alpha'$ -Imino-dipropionsäure A (S. 398) (C., S.; vgl. D.). Wird von Kalilauge in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen entstehen Aldehydharz und Ammoniak (E., P.). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr unter Bildung von Salmiak und Alanin gespalten (U.). Wird von Silbernitrat erst in der Wärme unter Bildung von Cyansilber angegriffen (E. P.; vgl. A. St.; H. St.). —  $C_6H_9N_3 + HCl$ . Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt (E., P.).

Inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Imino-dipropionsäure B, inakt. Diäthylamin- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure B  $C_6H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Diastereoisomer mit der  $\alpha,\alpha'$ -Imino-dipropionsäure A (S. 398). B. Aus dem zugehörigen Monoamid (F: 210°) (s. u.) durch Kochen mit Barytwasser (Ciamician, Silber, B. 39, 3952; R. A. L. [5] 15 II, 596). Man überschichtet eine wäßr. Lösung von salzsaurem  $\alpha$ -Amino-propionitril mit einer äther. Lösung von Acetaldehyd, fügt eine wäßr. konz. Lösung von KCN hinzu, schüttelt 4–5 Stdn. und kocht die wäßr. und die äther. Lösung mit Salzsäure (STADNIKOW, Z. 39, 444; B. 40, 1016; C. 1907 II, 1156; vgl. C., S., B. 40, 1801). Beim Verseifen des aus salzsaurem dl-Alanin-äthylester, Acetaldehyd und KCN in wäßr.-äther. Lösung erhaltenen Nitrils (St.). — Prismen (aus Wasser). F: 234–235° (Zers.) (C., S., B. 39, 3952; R. A. L. [5] 15 II, 596); schmilzt in geschlossenem Röhrchen bei 235–236° unter Zers. (St.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton (St.). —  $CuC_6H_9O_4N$  (St.). —  $CuC_6H_9O_4N + 2H_2O$ . Hellblaue Krystalle (St.). —  $Ag_2C_6H_9O_4N$  (C., S.). —  $2AgC_6H_9O_4N + Ag_2NO_3$ . Blättchen (C., S.). —  $Ba(C_6H_9O_4N)_2$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton (C., S.; St.). —  $BaC_6H_9O_4N$ . Krystallinisch (C., S.). —  $Ni(C_6H_9O_4N)_2$ . Amorph (St.).

Diäthylester  $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Öl. F: –5°;  $K_{D_{15}}$ : 121–122° (CIAMICIAN, SILBER, B. 39, 3953; R. A. L. [5] 15 II, 597).

Monoamid  $C_6H_{11}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben dem Monoamid der diastereoisomeren Säure A (S. 398) und anderen Produkten bei längerer Einw. von 3%iger Blausäure auf Acetaldehyd-Ammoniak (Syst. No. 3796), besonders im Sonnenlicht (Syst. No. 3796) (CIAMICIAN, SILBER, B. 39, 3950; R. A. L. [5] 15 II, 595). — Nadelchen oder Prismen mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. F: 210°. — Die saure wäßr. Lösung gibt mit Kupfersulfat Kali und eine starke Blaufärbung.

Inakt. Tris-[ $\alpha$ -cyan-äthyl]-amin, Hydrocyanaldin  $C_6H_9N_4 = N[CH(CH_3) \cdot CN]_3$ . B. Neben anderen Produkten aus Acetaldehyd-Ammoniak (Syst. No. 3796), wäßr. Blausäure und verd. Salzsäure, nach einigem Stehen (A. STRECKER, A. 91, 349; ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 200, 132). — Schuppen oder Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus Alkohol oder Äther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, Z. Kr. 1, 620; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 839). F: 115° (E., P.). Sublimiert bei langsamem Erhitzen unzersetzt (St.). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,18 Tle.; 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 18° 1,27 Tle. Hydrocyanaldin (E., P.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Äther, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff (E., P.). — Silbernitrat erzeugt erst beim Kochen einen Niederschlag von AgCN, zugleich treten Acetaldehyd und Ammoniak auf (St.). Auch Kalilauge scheidet erst beim Erwärmen Acetaldehyd und Ammoniak ab (E., P.).

Parahydrocyanaldin  $C_6H_9N_4$ . B. Bei mehrmonatigem Stehen eines mit Salzsäure versetzten Gemenges von Acetaldehyd-Ammoniak (Syst. No. 3796) und Blausäure; entsteht rascher, wenn man ein Gemenge äquimolekularer Mengen von  $\alpha$ -Amino-propionitril,  $\alpha,\alpha'$ -Iminodipropionitril A und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt (ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 200, 135). — Krystalle (aus Aceton). Rhombisch (HAUSHOFER, Z. Kr. 1, 620; J. 1877, 331). F: 230–232°. Sublimiert beim langsamen Erhitzen ohne Zers.. 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,01 Tl.; 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 18° 0,04 Tle. Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Aceton. — Verhält sich gegen Kali ähnlich wie Hydrocyanaldin (s. o.). Beim Erhitzen mit Silberlösung entsteht langsam ein Niederschlag von Cyansilber.



**Glycyl-dl-alanin**  $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Chloracetyl-alanin und wäßr. Ammoniak bei  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  oder 2-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, *B.* 37, 2490). — Eisblumenartige Krystalle. Schmilzt bei  $227^\circ$  (korr.) unter Zers. (E. F.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (E. F.). Reagiert und schmeckt in wäßr. Lösung sehr schwach sauer (E. F.). — Hydrolyse durch die Preßsäfte der Muskeln, Niere, Leber (von Kaninchen): ABDERHALDEN, HUNTER, *H.* 48, 537; durch den Preßsaft der Rinderleber, Rindermuskeln: ABD., TERUUCHI, *H.* 49, 3, 5; durch rote Blutkörperchen des Rindes: ABD., MANWARING, *H.* 55, 377. Löst Kupferoxyd beim Kochen mit tiefblauer Farbe (E. F.). — Gibt, in alkal. Lösung mit Chlorameisensäure-äthylester geschüttelt, Carbäthoxy-glycyl-dl-alanin (E. F.).

**Carbäthoxy-glycyl-dl-alanin**  $C_8H_{14}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Behandeln von Carbäthoxy-glycyl-alanin-äthylester (s. u.) mit n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, OTTO, *B.* 36, 2111). Aus Glycyl-dl-alanin und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung bei  $0^\circ$  (E. FISCHER, *B.* 37, 2491). — Nadeln (aus Wasser). F:  $187,5-188,5^\circ$  (korr.).

**Carbäthoxy-glycyl-dl-alanin-äthylester**  $C_{10}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das aus Carbäthoxy-glycin und Thionylchlorid entstehende Prod. wird mit dl-Alanin-äthylester behandelt (E. FISCHER, OTTO, *B.* 36, 2111). — Nadeln (aus Äther). Sintert bei  $62^\circ$ ; F:  $65,5-66,5^\circ$  (korr.). Leicht löslich außer in Petroläther.

**Carbäthoxy-glycyl-dl-alanin-amid**  $C_8H_{15}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Carbäthoxy-glycyl-dl-alanin-äthylester und flüssigem Ammoniak (E. F., O., *B.* 36, 2111). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $136,5-137,5^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther. — Gibt rotviolette Biuretreaktion.

**Inakt. Alanylalanin**  $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Aufspaltung von inaktivem Alaninanhydrid  $CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown NH \cdot CO \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_3$  (Syst. No. 3587) mit Alkali in der Kälte (E. FISCHER, KAUTZSCH, *B.* 38, 2376). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (E. F., K.). Schmilzt bei  $276^\circ$  (korr.) unter schwachem Aufschäumen, Gelbfärbung und unter Übergang in Alaninanhydrid (E. F., K.). Die wäßr. Lösung ist geschmacklos und reagiert schwach sauer (E. F., K.). — Hydrolyse durch Pankreassaft: E. F., ABDERHALDEN, *H.* 48, 61. Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* 47, 159. Bindung von  $CO_2$  in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* 54, 442.

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-alanyl-alanine**  $C_8H_{15}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander aus inaktivem Alaninanhydrid (Syst. No. 3587) in Natronlauge und dl- $\alpha$ -Brom-propionylbromid unter Kühlung mit einer Kältemischung; aus dem Reaktionsprodukt gewinnt man durch Ansäuern und Einengen zunächst die minder lösliche A-Form und durch völliges Eindampfen die löslichere B-Form (E. F., K., *B.* 38, 2382).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-alanyl-alanin A**  $C_8H_{15}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus 20 Tln. heißem Wasser). Schmilzt bei  $198^\circ$  bis  $200^\circ$  (korr.) unter Braunfärbung und Aufschäumen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Essigester, Aceton und Eisessig, in Äther und Chloroform (E. F., K.).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-alanyl-alanin B**  $C_8H_{15}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Farblose blumenkohlartige Krystallmasse (aus warmem Wasser). F:  $131^\circ$  (korr.) (E. F., K.).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-alanyl-alanine**  $C_{12}H_{21}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander aus inaktivem Alaninanhydrid (Syst. No. 3587) in verd. Alkali und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid unter Eiskühlung; man trennt sie durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester, in dem die A-Form schwerer löslich ist (E. F., K., *B.* 38, 2379).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-alanyl-alanin A**  $C_{12}H_{21}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Nadelchen (aus Essigester, Wasser oder Aceton). Schmilzt bei  $191-193^\circ$  (korr.) unter Braunfärbung und Zers. 1 g löst sich in ca. 80 ccm heißem Wasser und ca. 35 ccm heißem Essigester. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Petroläther (E. F., K.).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-alanyl-alanin B**  $C_{12}H_{21}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Schmilzt bei  $160-163^\circ$  (korr.); bei weiterem Erhitzen färbt es sich braun. 1 g löst sich in ca. 25 Tln. kochendem Wasser und in 6 ccm heißem Essigester, leichter als die isomere Verbindung löslich in Aceton und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (E. F., K.).

**Inakt. Carbäthoxy-alanyl-alanin-äthylester**  $C_{11}H_{20}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf eine wäßr., mit Soda versetzte Lösung des sirupösen, durch Einw. von Alkohol + HCl auf inaktives Alaninhydrid entstehenden, salzsauren Alanylalaninäthylesters (E. FISCHER, *B.* 35, 1103). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). *F.*: 70° (korr.). Leicht löslich außer in Ligroin.

**Inakt. Dialanylalanin**  $C_9H_{17}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-propionyl-alanyl-alanin A (S. 400) und der fünffachen Menge 25%-igen Ammoniaks bei 75° (E. FISCHER, KAUTZSCH, *B.* 38, 2384). — Nadelchen (aus 6 Tln. heißem Wasser + 6 Vol. absol. Alkohol); enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser; wird im Vakuum bei 100° wasserfrei. Schmilzt bei 219° (korr.) unter Schäumen und schwacher Gelbfärbung, erstarrt dann wieder und schmilzt nochmals bei 256—261° (korr.) unter Gasentwicklung und Schwärzung. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol, leicht in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer. — Mit Natronlauge und wenig Kupfervitriol entsteht eine ins Violette spielende Blaufärbung.

**Inakt. N-Nitroso-[imino-essigsäure- $\alpha$ -propionsäure]-dimethylester**  $C_7H_{13}O_5N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Iminoessigsäurepropionsäure-dimethylester (S. 398) durch Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (STADNIKOW, *Ж.* 41, 916; *C.* 1909 II, 1989). *Kp*<sub>28</sub>: 180—181°. *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,2251; *D*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,2293; *D*<sub>4</sub><sup>30</sup>: 1,2383. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4598.

**Inakt. N-Nitroso-[imino-essigsäure- $\alpha$ -propionsäure]-diäthylester**  $C_9H_{19}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Blaßgelbe Flüssigkeit. *Kp*<sub>13</sub>: 168—169°; löslich in Alkohol und Äther (Str., *Ж.* 39, 1583; *B.* 40, 4352; *C.* 1908 I, 1534). *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,1409; *D*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,1462; *n*<sub>D</sub><sup>21</sup>: 1,4513 (Str., *Ж.* 41, 916; *C.* 1909 II, 1989).

**Hochsiedender inakt. N-Nitroso-[ $\alpha,\alpha'$ -imino-dipropionsäure]-diäthylester**, Nitrosoverbindung des Diäthylesters der inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Imino-dipropionsäure A  $C_{10}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Diäthylester der  $\alpha,\alpha'$ -Imino-dipropionsäure A (S. 398) durch Einw. von Natriumnitrit in mineralaurer Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 39, 3949; *R. A. L.* [5] 15 II, 594). — Gelbes Öl. *Kp*<sub>18</sub>: 177°. Gibt stark die LIEBERMANNsche Reaktion.

**Niedrigsiedender inakt. N-Nitroso-[ $\alpha,\alpha'$ -imino-dipropionsäure]-diäthylester**, Nitrosoverbindung des Diäthylesters der inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Imino-dipropionsäure B  $C_{10}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Gelbes Öl. *Kp*<sub>17</sub>: 163—164°. Gibt stark die LIEBERMANNsche Reaktion (C., S., *B.* 39, 3953; *R. A. L.* [5] 15 II, 597).

**Inakt. N-Nitroso- $\alpha,\alpha'$ -imino-dipropionitril A**  $C_6H_9ON_4 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Beim Eintragen von Kaliumnitrit in eine wäßr. mit Salpetersäure versetzte Lösung von  $\alpha,\alpha'$ -Imino-dipropionitril A (S. 398) (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 131). — Gelbliches Öl. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Acetaldehyd und Cyanwasserstoff. — Zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die LIEBERMANNsche Reaktion.

**Inakt.  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-propionsäure**  $C_3H_6O_2NCl = H_2N \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2H$ . *B.* Der Methylester entsteht aus dl-Serinmethylester, Acetylchlorid und  $PCl_5$ ; man verseift den Ester durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, RASKE, *B.* 40, 3723). — Wetzsteinförmige Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen 160° (Zers.); leichter löslich in Wasser als linksdrehende  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-propionsäure (S. 385) (E. F., R., *B.* 40, 3723). — Gibt mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung dl-Alanin; liefert mit bei 0° gesättigtem Ammoniak bei 100° dl- $\alpha,\beta$ -Diamino-propionsäure (S. 406) (E. F., R., *B.* 40, 3724). Gibt mit Bariumsulfid in Wasser bei 100° im Druckrohr ein öliges Reaktionsprodukt, das in ammoniakalischer Lösung bei der Oxydation mit Luft das inakt. Cystin liefert (E. F., R., *B.* 41, 895). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Methylalkohol + Äther). Schmilzt gegen 172° (Zers.) (E. F., R., *B.* 40, 3723).

**Methylester**  $C_4H_7O_2NCl = H_2N \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* siehe in vorstehendem Artikel. —  $C_4H_7O_2NCl + HCl$ . Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt unscharf gegen 134° (Zers.) (E. FISCHER, RASKE, *B.* 40, 3723).

#### *$\beta$ -Amino-propionsäure und ihre Abkömmlinge.*

**3-Amino-propansäure,  $\beta$ -Amino-äthan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Amino-propionsäure,  $\beta$ -Alanin**  $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Jod-propionsäure mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak (HEINTZ, *A.* 156, 36; MÜLDER, *B.* 9, 1903). Man erhitzt Acrylsäureester mit 15%-igem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100—115° und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Barytwasser (WENDER, *G.* 19, 438). Aus Cyanessigsäure

mit Zink und Schwefelsäure (ENGEL, *B.* 8, 1597). Aus  $\beta$ -Oximino-propionsäure in Wasser mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlendioxyd (v. PROCHMANN, *A.* 264, 288). Durch Reduktion von Isoserin (Syst. No. 376) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (E. FISCHER, LEUCHS, *C.* 1902 I, 762). Entsteht neben wenig 2,4-Dioxo-pyrimidinhexahydrid  $H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 3587) aus Succinamid durch einen großen Überschuß von unterbromigsaurem Kalium bei gewöhnlicher Temp. oder beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. unterbromigsaurem Kalium (WEIDEL, ROTHNER, *M.* 17, 183). Bei 2-stdg. Erwärmen von Succinimid mit einer Lösung von Brom in Kalilauge auf 50–60° (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 10, 5; LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 508; HOLM, *Ar.* 242, 597). Beim Erhitzen von [ $\gamma$ -Nitro-propyl]-phthalimid mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130–140° (GABRIEL, *B.* 38, 1692). Bei 6-stdg. Erhitzen von 2 g 2,4-Dioxo-pyrimidinhexahydrid mit 30 g konz. Salzsäure auf 160° (WEI., ROI., *M.* 17, 178). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (HEBERDEY, *M.* 17, 180; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 216). Besitzt einen schwach süßlichen Geschmack (HEINTZ, *A.* 156, 48; HOLM, *Ar.* 242, 604). F: 196° (Zers.) (HOO., VAN D., *R.* 10, 5); schmilzt, rasch erhitzt, bei 206–207° (Zers.) (LE., ST., *Am.* 15, 508). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol (MUL., *B.* 9, 1904), unlöslich in Äther, Aceton (HOLM, *Ar.* 242, 604). Elektrische Leitfähigkeit: LEY, *B.* 42, 372, 374. Reagiert in wäßr. Lösung schwach sauer, in verd.-alkoh. Lösung neutral (HOLM, *Ar.* 242, 603). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Ammoniak und Acrylsäure (MUL., *B.* 9, 1904). Entwickelt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 230° kein Kohlenoxyd (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* 39, 56). Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Druck in Ammoniak und Propionsäure zerlegt (KWIŚDA, *M.* 12, 422). Das salzsaure Salz geht beim Auflösen in warmem Alkohol in den Äthylester über (WEI., ROI., *M.* 17, 181). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 215° entsteht 2,4-Dioxo-pyrimidinhexahydrid (WEI., ROI., *M.* 17, 182). — Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* 51, 329.

$Cu(C_2H_3O_2N)_2 + 6 H_2O$  (WENDER, *G.* 19, 439; HOLM, *Ar.* 242, 608). Dunkelblaue Prismen (HEINTZ, *A.* 156, 48). Löst sich in Alkohol mit tiefblauer Farbe (LEY, *B.* 42, 368). Die wäßr. Lösung ist beträchtlich hydrolysiert (L.). —  $AgC_2H_3O_2N$ . Krystalldrüsen. F: 130° (HOLM, *Ar.* 242, 609).

$C_2H_3O_2N + HCl$ . Tafeln oder Blättchen. F: 122,5° (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 507). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (HOLM, *Ar.* 242, 606). —  $C_2H_3O_2N + HBr$ . Nadeln. F: 105–115°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (HOLM, *Ar.* 242, 606). —  $C_2H_3O_2N + HI$ . Nadeln. F: 199°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Färbt sich an der Luft braun (HOLM, *Ar.* 242, 607). —  $2 C_2H_3O_2N + H_2SO_4$ . Prismen. F: 150° (Zers.) (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 509). —  $C_2H_3O_2N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln. F: 144–145°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (HOLM, *Ar.* 242, 607). —  $2 C_2H_3O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol) (WEI., ROI., *M.* 17, 181). Nadeln; F: 210° (Zers.); leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (HOLM, *Ar.* 242, 607).

Vielleicht identisch mit  $\beta$ -Amino-propionsäure ist eine Säure  $C_2H_3O_2N$  („Sarkosinsäure“), welche von HERTZ (*Ar.* 208, 234; *J.* 1876, 912) aus dem rohen Schellack (Goma de Sonora) isoliert wurde. — Schuppen. F: 195°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Gibt mit salpetriger Säure Oxypropionsäure. — Das Silbersalz krystallisiert, das Barium- und Calciumsalz nicht.

$\beta$ -Amino-propionsäure-methylester  $C_4H_7O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus  $\beta$ -Amino-propionsäure und methylalkoh. Salzsäure (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 509); man erhält den freien Ester durch Zerlegen des salzsauren Salzes mit Silberoxyd oder mit Natronlauge (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* 25, 79). — Flüssig.  $Kp_{76}$ : 58°;  $D_4^{20}$ : 1,03464; löslich in Wasser (FRA., FRI.). Zersetzt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Krystallen (FRA., FRI.). —  $C_4H_7O_2N + HCl$ . Schuppen. F: 94–95° (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 509). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (HOLM, *Ar.* 242, 610). Geht beim Stehen im Exsiccator oder beim Kochen mit Alkohol teilweise in  $\beta$ -Amino-propionsäure über (H.). —  $2 C_4H_7O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln. F: 192°. In Wasser leichter löslich als das Salz des Äthylesters (H.).

$\beta$ -Amino-propionsäure-äthylester  $C_5H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Amino-propionsäure und Äthylalkohol durch  $HCl$  (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 9, 54; L.,

S., *Am.* 15, 510; WEIDEL, ROITNER, *M.* 17, 181). —  $C_5H_{11}O_2N + HCl$ . Blättchen (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 65,5° (L., S.), 69–70° (W., R.). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W., R.). Geht bei längerem Stehen im Exsiccator oder beim Erwärmen seiner alkoh. Lösung teilweise in  $\beta$ -Amino-propionsäure über (HOLM, *Ar.* 242, 610). Gibt mit Natriumnitrit  $\beta$ -Oxy-propionsäureester (CURTIUS, MÜLLER, *B.* 37, 1276). —  $2 C_5H_{11}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln. F: 196° (HOLM, *Ar.* 242, 609).

$\beta$ -Amino-propionsäure-amid  $C_5H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\beta$ -Amino-propionsäure-methylester und methylalkoh. Ammoniak (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* 25, 80). — Nadeln. F: 41°. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Alkohol, schwer in Äther. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Geht beim Stehen in eine zähe Masse über. Entwickelt bei 100° Ammoniak. —  $C_5H_9O_2N + HCl$ . F: 149°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523. —  $2 C_5H_9O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefelbe Prismen. Zersetzt sich bei 213°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

$\beta$ -Methylamino-propionsäure  $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Jod-propionsäure mit 33%iger Methylaminlösung im geschlossenen Rohr auf 120° (GANSSE, *H.* 61, 39). — Tafeln mit 1 Mol. Wasser (aus Alkohol). Verliert das Kristallwasser unterhalb 80°. Die wasserhaltige Substanz sintert bei 72° und schmilzt bei 99° bis 100°. Löslich in kaltem Wasser, 10 Tle. lösen sich in 6 Tln. heißem Alkohol.

$Cu(C_5H_9O_2N)_2 + 6 H_2O$ . Tiedunkelblaue Prismen. Dissoziiert in wäbr. Lösung.  $C_5H_9O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sintert von 95° an, schmilzt bei 105°. —  $2 C_5H_9O_2N + H_2SO_4$ . Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 120°, schmilzt klar bei 130°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol. —  $2 C_5H_9O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefelbe Krystalle (aus Wasser). F: 196° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol.

$\beta$ -Methylamino-propionsäure-äthylester  $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Methylamino-propionsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (GANSSE, *H.* 61, 42). — Flüssig. Kp: 58°. D: 0,9669.

$\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-methylester  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Jod-propionsäure und Dimethylamin in Benzol (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 609). — Basisch und stechend riechendes Öl. Kp: 154,5°. Löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 180–185°  $\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-methylbetain, Trimethylamin und Acrylsäure.

$\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des  $\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-methylbetains  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Carnitin (S. 513) in sodaalkalischer Lösung mit Calciumpermanganat bei 70° (ENGELAND, *B.* 42, 2461). Das Jodid entsteht bei 6-stdg. Erhitzen einer 33%igen Lösung von Trimethylamin mit  $\beta$ -Jod-propionsäure auf 100° (WEISS, *Ar.* 228, 190). Das Anhydrid  $C_6H_{13}O_2N$  (s. u.) erhält man, wenn man  $\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-methylester-jodmethylat mit Silberoxyd behandelt, die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade einengt und dann im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne eindampft (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 610). — Salze.  $C_6H_{13}O_2N \cdot Cl$ . Viereckige Tafeln (aus wasserhaltigem Alkohol). F: 195–196° (Wl.). —  $C_6H_{13}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (Wl.). Goldgelbe Prismen (Wl.). F: 197–198° (Wl.). Ziemlich löslich in Wasser (Wl.). —  $2 C_6H_{13}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangefelbe Krystalle (Wl.). Monoklin prismatisch (HÖFINGHOFF, *Ar.* 228, 190; *J.* 1899, 1969; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* 3, 216).

Anhydrid,  $\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-methylbetain  $C_6H_{13}O_2N =$

$(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ O - CO \end{array}$ . B. s. in den beiden vorhergehenden Artikeln. — Prismen mit 1  $H_2O$  (aus Alkohol und etwas Äther). Wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei. Schmilzt wasserfrei bei 126° unter plötzlichem Aufschäumen und zerfällt hierbei unter Bildung von Trimethylamin und Acrylsäure. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien in Trimethylamin und Acrylsäure gespalten (Wl., *B.* 35, 610).

$\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-methylester-jodmethylat  $C_7H_{15}O_2NI = (CH_3)_2NI \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Methyljodid auf  $\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-methylester (Wl., *B.* 35, 610). Aus  $\beta$ -Jod-propionsäure-methylester und Trimethylamin in Methylalkohol (Wl.). — Sechseckige Tafeln (aus Wasser); Prismen (aus Methylalkohol). F: 191–192°. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien in Trimethylamin und Acrylsäure gespalten.

$\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-äthylester-chlormethylat  $C_7H_{15}O_2NCl = (CH_3)_2NCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht aus dem  $\beta$ -Dimethylamino-propionsäurechlormethylat

mit salzsäurehaltigem Alkohol auf dem Wasserbade (ENGELAND, *B.* 42, 2461). — Chloroplatinat  $2 C_6 H_{18} O_2 N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangerot. Zersetzt sich bei 210–211°. Schwer löslich in Wasser.

**$\beta$ -Diäthylamino-propionsäure**  $C_7 H_{15} O_2 N = (C_2 H_5)_2 N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Beim Eindampfen von  $\beta$ -Diäthylamino-propionsäure-äthylester mit verd. Salzsäure (FLÜRSCHHEIM, *J. pr.* [2] 68, 350). — Hygroskopische Masse. *F.*: 70–71°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 160° in Diäthylamin und Acrylsäure.

**$\beta$ -Diäthylamino-propionsäure-äthylester**  $C_9 H_{19} O_2 N = (C_2 H_5)_2 N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2 H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chlor-propionsäure-äthylester und Diäthylamin (GAULT, *C. r.* 145, 126; *Bl.* [4] 3, 376). Beim Kochen von  $\beta$ -Jod-propionsäure-äthylester mit Diäthylamin in Benzol (FLÜRSCHHEIM, *J. pr.* [2] 68, 348). Aus Acrylsäureäthylester beim Kochen mit Diäthylamin (*F.*). — Flüssig.  $Kp_{12}$ : 83–84° (*F.*);  $Kp_{14}$ : 88° (*G.*);  $Kp_{753}$ : 192° (*F.*). Schwer löslich in Wasser (*F.*). — Wird durch Natrium und Alkohol zu  $\gamma$ -Diäthylamino-propylalkohol reduziert (*G.*). Einw. von Natrium in Äther oder Toluol: *F.*, *J. pr.* [2] 68, 351. — Hydrochlorid. Hygroskopisch (*F.*).

**$\beta$ -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure**  $C_5 H_9 O_4 N = CH_3 \cdot O_2 C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Bei der Verseifung des  $\beta$ -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-methylesters (*s. u.*) mit Kalkwasser (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 218, 505, 511). Aus  $\beta$ -Amino-propionsäure in Natronlauge mit Chlorameisensäuremethylester (*L., Str., Am.* 15, 511). — Nadeln (aus Äther). *F.*: 77–77,5°. —  $AgC_5 H_9 O_4 N$ . Niederschlag. —  $Ba(C_5 H_9 O_4 N)_2$ . *F.*: 90° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

**$\beta$ -[Carbäthoxy-amino]-propionsäure**  $C_6 H_{11} O_4 N = C_2 H_5 \cdot O_2 C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Bei der Verseifung von  $\beta$ -[Carbäthoxy-amino]-propionsäure-methylester (*s. u.*) mit Kalkwasser (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 513). — Krystalle (aus Chloroform durch Ligroin). *F.*: 59°.

**$\beta$ -Ureido-propionsäure**  $C_4 H_8 O_3 N_2 = H_2 N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Amino-propionsäure und Kaliumcyanat beim Verdampfen der wäßr. Lösung (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 516). Aus dem  $\beta$ -Ureido-propionsäure-methylester mit Barytwasser (*L., Str., Am.* 15, 515). Beim Schütteln des Esters  $CH_3 \cdot O_2 C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  mit Kalkmilch (*L., Str., Am.* 15, 514). — Krystalle. *F.*: 170–171° (Zers.). Löslich in Wasser; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkali- und Alkalicarbonatlösungen. — Verliert leicht Wasser unter Bildung von 2,4-Dioxo-pyrimidinhexahydrid, so beim Erhitzen auf 160–170° oder beim Eindampfen mit Salzsäure. —  $KC_4 H_8 O_3 N_2$ . Krystalle. Erweicht bei 80°, schmilzt bei 100°.

**$\beta$ -Guanidino-propionsäure**  $C_4 H_8 O_2 N_3 = H_2 N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Aminopropionsäure und Cyanamid in ammoniakalischer Lösung (MULDER, *B.* 8, 1266). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 205–210° (Zers.) (*M.*), 206–213° (Zers.) (*HOLM, Ar.* 242, 614). Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform (*H.*). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 125–130° entsteht 4-Oxo-2-iminopyrimidinhexahydrid (Syst. No. 3587) (*H.*). —  $C_4 H_8 O_2 N_3 + HCl$ . Hygroskopische, flache, an den Ecken abgestumpfte Krystalle. *F.*: 140° (*H.*). —  $C_4 H_8 O_2 N_3 + HCl + aq$ . Sehr hygroskopische Nadeln. Verliert bei 130–140° Wasser. Zersetzt sich oberhalb 140° (*M., B.* 9, 1905). —  $C_4 H_8 O_2 N_3 + HCl + AuCl_3$ . Platten. *F.*: 130–133°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (*H.*). —  $2 C_4 H_8 O_2 N_3 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangerote Krystalle. *F.*: 184°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Chloroform (*H.*).

**$\beta$ -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-methylester**  $C_6 H_{11} O_4 N = CH_3 \cdot O_2 C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Neben der Verbindung  $CH_3 \cdot O_2 C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  beim Behandeln von Succin-N-bromimid (Syst. No. 3201) mit Natriummethylat (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 215, 504). Aus  $\beta$ -Amino-propionsäure-methylester und Chlorameisensäuremethylester (*L., S., Am.* 15, 510). — Krystalle. *F.*: 33,5°.  $Kp_{15}$ : 140°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. — Wird von Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 120° unter Bildung von  $\beta$ -Amino-propionsäure zerlegt (*L., S., Am.* 15, 507).

**$\beta$ -[Carbäthoxy-amino]-propionsäure-methylester**  $C_7 H_{13} O_4 N = C_2 H_5 \cdot O_2 C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Amino-propionsäure-methylester und Chlorameisensäure-äthylester (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 513). — Öl, das in einer Kältemischung erstarrt. Schmilzt unterhalb 0°.  $Kp_{15}$ : 134–137°.

**$\beta$ -Ureido-propionsäure-methylester**  $C_5 H_9 O_3 N_2 = H_2 N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsäurem  $\beta$ -Amino-propionsäure-methylester und Kaliumcyanat beim Eindampfen

der wäbr. Lösung auf dem Wasserbade (L., St., *Am.* 15, 515). — Nadeln. F: 66,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Äther, Benzol, Ligroin.

$\omega$ -[ $\beta$ -Carbomethoxy-äthyl]-succinursäure-methylester  $C_{10}H_{16}O_6N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Neben dem  $\beta$ -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-methylester bei der Einw. von Natriummethylat auf Succin-N-bromimid (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 215, 504). — Nadeln (aus Äther). F: 65,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. — Wird von Kalkmilch in Bernsteinsäure, Methylalkohol und  $\beta$ -Ureidopropionsäure gespalten. Bei der Einw. von konz. Salzsäure entstehen Bernsteinsäure und 2,4-Dioxo-pyrimidinhexahydrid.

$\beta$ -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-äthylester  $C_7H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure und Alkohol durch HCl (L., St., *Am.* 15, 512). — Öl, das in einer Kältemischung erstarrt. F: 15,5°.  $K_{p14}$ : 135–137°.

$\omega$ -[ $\beta$ -Carbäthoxy-äthyl]-succinursäure-äthylester  $C_{12}H_{20}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. In geringer Menge aus Succin-N-bromimid durch NaO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (SWARTS, *Am.* 19, 309). — Krystalle. F: 78°. Leicht löslich in Alkohol.

$\beta$ -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-amid  $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\beta$ -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-methylester und konz. wäbr. Ammoniak bei 55–60° (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 512). — Tafeln (aus Wasser). Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 142,5°.

$\beta$ -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-bromamid  $C_5H_9O_3N_2Br = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHBr$ . B. Aus  $\beta$ -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-amid mit Brom und Kalilauge bei –5° (FOLIN, *Am.* 19, 335). — Gelbe Krystalle. F: 117–118° (Zers.).

$\beta$ -[Carbäthoxy-amino]-propionsäure-amid  $C_6H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\beta$ -[Carbäthoxy-amino]-propionsäure-methylester (S. 404) und konz. wäbr. Ammoniak bei 60° (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 513). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform durch Ligroin). F: 120,5°.

$\beta$ -[Methyl-guanyl-amino]-propionsäure,  $\beta$ -[Methylguanidino]-propionsäure  $C_5H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Methylamino-propionsäure und Cyanamid in Wasser in Gegenwart von konz. wäbr. Ammoniak (GANSER, *H.* 61, 43). — Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 105°. F: 201–202° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. —  $C_5H_{11}O_4N_3 + HCl$ . Sintert bei 150°, schmilzt bei 160°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol. Dissoziiert in wäbr. Lösung. —  $2 C_5H_{11}O_4N_3 + H_2SO_4$ . Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sintert bei 140°, zersetzt sich von 145° an. —  $2 C_5H_{11}O_4N_3 + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle. F: 195° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

$\beta, \beta'$ -Imino-dipropionsäure, Diäthylamin- $\beta, \beta'$ -dicarbonsäure  $C_6H_{11}O_4N = HN(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Jod-propionsäure mit Ammoniak, neben  $\beta$ -Amino-propionsäure (HEINTZ, *A.* 156, 40; vgl. dagegen MULDER, *B.* 9, 1904). — Langsam krystallinisch erstarrender Sirup. —  $Ag_2C_6H_9O_4N$ . Fast unlöslicher Niederschlag. —  $Ag_2C_6H_9O_4N + HNO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle. Löslich in Wasser. —  $Pb(C_6H_{10}O_4N)_2$ . Täfelchen.

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -amino-propionsäure  $C_3H_5O_2NBr = H_2N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Man bromiert  $\beta$ -[Phthalyl-amino]-propionsäure und erhitzt die entstandene  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -[phthalyl-amino]-propionsäure mit Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* 40, 2648; 41, 246). — Hydrobromid  $C_3H_5O_2NBr + HBr$ . Blättchen (aus Alkohol-Äther). Zersetzt sich bei ca. 190°.

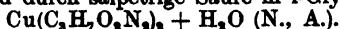
#### *Diaminopropionsäuren und ihre Abkömmlinge.*

**2.2-Diamino-propansäure,  $\alpha, \alpha$ -Diamino-äthan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha, \alpha$ -Diamino-propionsäure**  $C_3H_5O_4N_2 = CH_3 \cdot C(NH_2)_2 \cdot CO_2H$ . Derivate dieser Verbindung s. Bd. III, S. 614, 615, 617.

**2.3-Diamino-propansäuren,  $\alpha, \beta$ -Diamino-äthan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\alpha, \beta$ -Diamino-propionsäuren**  $C_4H_7O_4N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

a) *Rechtsdrehende  $\alpha, \beta$ -Diamino-propionsäure* [von E. FISCHER, JACOBS (*B.* 40, 1066) als d-Diaminopropionsäure, von NEUBERG, ASCHER (*C.* 1906 II, 1119) als l-Diaminopropionsäure bezeichnet]  $C_4H_7O_4N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man zerlegt die N.N'.

Dibenzoylverbindung der *dl*- $\alpha,\beta$ -Diamino-propionsäure (Syst. No. 923) mittels Chinidins in die optisch aktiven Komponenten und kocht die *N,N'*-Dibenzoylverbindung der rechtsdrehenden Form mit 17%iger Salzsäure (E. FISCHER, JACOBS, B. 40, 1064, 1066). Aus der *dl*- $\alpha,\beta$ -Diamino-propionsäure durch Zerlegung mittels Camphersulfonsäure (NEUBERG, ASCHER, C. 1906 II, 1119). — Die freie Säure ist rechtsdrehend (vgl. E. F., J., B. 40, 1068). — Wird durch salpetrige Säure in *l*-Glycerinsäure (Bd. III, S. 395) übergeführt (N., A.).



$C_3H_5O_2N_2 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich gegen  $230^\circ$ , schmilzt gegen  $245^\circ$  (korr.) (Zers.); löst sich bei  $26^\circ$  in 17,8 Tln. Wasser;  $[\alpha]_D^{25}$ : +25,09° (0,7215 g Substanz, gelöst in *n*-Salzsäure zu 7,3135 g) (E. F., J.).

b) *Links-drehende  $\alpha,\beta$ -Diamino-propionsäure* [von E. FISCHER, JACOBS (B. 40, 1068) als *l*-Diamino-propionsäure, von NEUBERG, ASCHER (C. 1906 II, 1119) als *d*-Diamino-propionsäure bezeichnet]  $C_3H_5O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man zerlegt die *N,N'*-Dibenzoylverbindung der *dl*- $\alpha,\beta$ -Diamino-propionsäure mittels Chinidins in die optisch aktiven Komponenten, entfernt das zunächst sich ausscheidende Chinidinsalz der Dibenzoylverbindung der rechtsdrehenden  $\alpha,\beta$ -Diamino-propionsäure, gewinnt aus den Mutterlaugen die Dibenzoylverbindung der linksdrehenden  $\alpha,\beta$ -Diamino-propionsäure und verseift sie nach der Reinigung über das Chininsalz durch Kochen mit 17%iger Salzsäure (E. F., J., B. 40, 1068). — Die freie Säure ist linksdrehend. —  $C_3H_5O_2N_2 + HCl$ . Eigenschaften wie beim Salz der rechtsdrehenden Form.  $[\alpha]_D^{25}$ : -24,98° (1,3047 g Substanz, gelöst in *n*-Salzsäure zu 13,0512 g).

c) *dl*- $\alpha,\beta$ -Diamino-propionsäure  $C_3H_5O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäure (Bd. II, S. 258) mit etwa 37%igem wäfr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $100-110^\circ$  (KLEBS, H. 19, 314; vgl. WINTERSTEIN, KÜNG, H. 59, 146). Beim Erhitzen von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäure mit konz. Ammoniak und Ammoniumcarbonat im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ$  (NEUBERG, SILBERMANN, B. 37, 341; vgl. W., KÜNG, H. 59, 147). Aus der salzsauren *dl*- $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-propionsäure (S. 401) durch hochkonzentriertes wäfr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$  (E. FISCHER, RASKE, B. 40, 3724). Durch Erhitzen von Tetrahydroharnsäure (Syst. No. 3774) mit Barytwasser auf  $150^\circ$  (TAFEL, B. 34, 1182). — Strahlige Krystallmasse. Nimmt aus der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure auf (KL.). Beginnt bei  $97^\circ$ , zu schmelzen, und ist zwischen  $110^\circ$  und  $120^\circ$  vollständig verflüssigt (KL.). Löst sich in Wasser mit stark alkal. Reaktion (KL.). Unlöslich in Alkohol und Äther (KL.). Läßt sich mittels Camphersulfonsäure in die aktiven Formen zerlegen (NEU., ASCHER, C. 1906 II, 1119). — Bei der trocknen Destillation entsteht Äthylen-diamin (NEU., NEIMANN, H. 45, 120). Einw. des elektrischen Gleichstromes: NEUBERG, Bio. Z. 17, 291. Wird durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat zu Aminoacetaldehyd,  $NH_3$  und  $CO_2$  oxydiert (NEU., Bio. Z. 20, 535). Läßt man 1 Mol.-Gew. Silbernitrit auf das salzsaure oder bromwasserstoffsäure Salz der  $\alpha,\beta$ -Diaminopropionsäure einwirken, so erhält man Isoserin  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (ELLINGER, B. 37, 336; NEU., S., B. 37, 343). Durch überschüssige salpetrige Säure läßt sich Diaminopropionsäure in *dl*-Glycerinsäure verwandeln (KL.). — Geht im Tierkörper in *dl*-Glycerinsäure über (P. MAYER, H. 42, 63).

$Cu(C_3H_5O_2N_2)_2 + 4 H_2O$ . Violettblaue Krystalle (aus Alkohol). 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich bei  $17^\circ$  in 12,17 Tln. Wasser (KL.). —  $Hg(C_3H_5O_2N_2)_2 + 4 H_2O$ . Krystalle. 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich bei  $17^\circ$  in 1,19 Tln. Wasser (KL.).

$C_3H_5O_2N_2 + HCl$ . Nadeln und Blättchen. F:  $225^\circ$  (Zers.). 1 Tl. löst sich bei  $20^\circ$  in 11,57 Tln. Wasser. Unlöslich in Alkohol (KL.). —  $C_3H_5O_2N_2 + HBr$ . Nadeln oder Blättchen. F:  $228-230^\circ$  (Zers.). 1 Tl. löst sich bei  $20^\circ$  in 125 Tln. Wasser. Unlöslich in Alkohol (KL.). —  $2 C_3H_5O_2N_2 + H_2SO_4 + \frac{1}{2} H_2O$  (KL.). Sechseckige Blätter (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $233-234^\circ$  (T.). 1 Tl. löst sich bei  $20^\circ$  in etwa 31 Tln. Wasser (T.). Unlöslich in Alkohol (KL.). —  $C_3H_5O_2N_2 + HNO_3$ . Blätter (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich gegen  $190^\circ$  gelblich und schmilzt bei  $191-193^\circ$  unter heftiger Gasentwicklung (T.). — Acetat  $C_3H_5O_2N_2 + C_2H_3O_2$ . Täfelchen. F:  $110-112^\circ$  (KL.). — Oxalat  $2 C_3H_5O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 2 H_2O$ . Nadelchen. F:  $175-178^\circ$  (Zers.). 1 Tl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei  $17^\circ$  in 139,7 Tln. Wasser (KL.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_3H_5O_2N_2 + 2 HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Gelbe würfelförmige Krystalle (KL.).

$\alpha,\beta$ -Diamino-propionsäure-methylester  $C_4H_9O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das salzsaure Salz entsteht aus der salzsauren oder bromwasserstoffsäuren  $\alpha,\beta$ -Diaminopropionsäure in Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs; man zerlegt es durch Natrium-methylat in Methylalkohol (E. FISCHER, SUZUKI, C. 1905 I, 354; B. 38, 4175). — Alkalisch

reagierender Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther. — Geht beim Erhitzen auf 100° oder bei mehrtägigem Stehen in Diaminopropionyl-diaminopropionsäure-methylester (s. u.) über. —  $C_4H_{10}O_3N_2 + 2HCl$ . Krystalle. Schmilzt unscharf gegen 166° (korr.) unter Zers. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Methylalkohol, sehr wenig in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol.

$\alpha$ . $\beta$ -Diamino-propionsäure-äthylester  $C_5H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von salzsaurer  $\alpha$ . $\beta$ -Diamino-propionsäure mit 3%iger alkoh. Salzsäure (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1278). —  $C_5H_{12}O_3N_2 + 2HCl$ . Krystalle. F: 142–144° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Bei der Einw. von Natriumnitrit entsteht  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -diazopropionsäure-äthylester (Syst. No. 3690).

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -methylamino-propionsäure  $C_4H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Desoxytheobromin (Syst. No. 4112) mit Barytwasser (TAFEL, FRANKLAND, B. 42, 3140). — Prismen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei etwa 160° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. —  $C_4H_{10}O_3N_2 + HCl$ . Tafelförmige rhombische (HEIMBACHER, KRAUS, B. 42, 3141) Krystalle. F: 210–212° (Zers.). Löslich in 3,2 Tln. Wasser von 19°; unlöslich in Alkohol und Äther. —  $C_4H_{10}O_3N_2 + 2HCl$ . Krystalle. F: 190–192° (Zers.). Geht beim Erwärmen mit Wasser in das Monohydrochlorid über. —  $C_4H_{10}O_3N_2 + H_2SO_4$ . Tetraeder. Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 185–188°. Löslich in ca. 1,6 Tln. Wasser von 18°; unlöslich in Alkohol und Äther. —  $C_4H_{10}O_3N_2 + HNO_3$ . Prismen (aus Wasser). F: ca. 185° (Zers.).

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -methylamino-propionsäure-äthylester  $C_5H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das salzsaurer Salz entsteht, wenn man das Hydrochlorid der  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -methylamino-propionsäure mit alkoh. Salzsäure unter Einleiten von HCl kocht (T., F., B. 42, 3142). —  $C_5H_{14}O_3N_2 + 2HCl$ . F: ca. 176° (Zers.).

$\alpha$ . $\beta$ -Bis-methylamino-propionsäure  $C_5H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Desoxykaffein (Syst. No. 4112) mit Barytwasser auf 80° (TAFEL, FRANKLAND, B. 42, 3144). —  $C_5H_{12}O_3N_2 + HCl$ . Prismen (aus Wasser + Methylalkohol). F: ca. 180° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

$\alpha$ . $\beta$ -Bis-methylamino-propionsäure-äthylester  $C_7H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen einer wäbr. Lösung der  $\alpha$ . $\beta$ -Bis-methylamino-propionsäure mit alkoh. Salzsäure (TAFEL, FRANKLAND, B. 42, 3145). —  $C_7H_{16}O_3N_2 + 2HCl$ . Krystalle. Schmilzt zwischen 120° und 125°, erstarrt dann wieder und schmilzt schließlich bei ca. 180° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

$\alpha$ -Amino- $\beta$ -guanidino-propionsäure  $C_4H_8O_3N_4 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ . $\beta$ -Diamino-propionsäure und Cyanamid in Wasser (WINTERSTEIN, KÜNG, H. 59, 151). — Verhält sich ähnlich dem Arginin. —  $C_4H_8O_3N_4 + 2HCl$ . Prismen. Sintert bei 175°. Zersetzt sich bei 180–181°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Diaminopropionyl-diaminopropionsäure, „Diaminopropionsäure-dipeptid“  $C_6H_{12}O_5N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  oder  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$  oder Gemisch dieser beiden Strukturisomeren, von denen ein jedes noch ein Gemisch zweier Diastereoisomeren sein kann (vgl. E. FISCHER, SUZUKI, B. 38, 4173). B. Man verseift den rohen Methylester des Diaminopropionsäuredipeptids (s. u.) mit wäbr. Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. F., S., B. 38, 4178). — Zäher Gummi. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert stark alkalisch. — Das salzsaurer Salz wird beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure unter Bildung von  $\alpha$ . $\beta$ -Diamino-propionsäure gespalten. Zeigt die Biuretfärbung. —  $C_6H_{12}O_5N_4 + 2HCl$ . Krystallinische Masse. Zersetzt sich oberhalb 250°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Diaminopropionyl-diaminopropionsäure-methylester, „Diaminopropionsäure-dipeptid-methylester“  $C_8H_{16}O_5N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ . $\beta$ -Diamino-propionsäure-methylester bei gewöhnlicher Temp. oder bei 1-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° (E. FISCHER, SUZUKI, C. 1905 I, 354; B. 38, 4176). — Weiße amorphe Masse, die an der Luft zerfließt. —  $C_8H_{16}O_5N_4 + 2HCl$ . Weißes amorphes Pulver. Sintert gegen 90°, bläht sich gegen 135° stark auf. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methylalkohol und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -[N-nitroso-N-methyl-amino]-propionsäure  $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3) \cdot NO] \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Monohydrochlorid der  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -methylamino-propionsäure in Wasser mit 1 Mol.-Gew. Silbernitrit (TAFEL, FRANKLAND, B. 42, 3142). — Tetraeder (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210–212° nach vorangegangener Schwärzung. Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbade das Bishydrochlorid der  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -methylamino-propionsäure.



**Niedrigschmelzendes N-Nitrosoderivat der  $\alpha,\beta$ -Bis-methylamino-propionsäure**  $C_5H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH[N(NO) \cdot CH_3] \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Neben dem hochschmelzenden Isomeren (s. u.) aus dem Monohydrochlorid der  $\alpha,\beta$ -Bis-methylamino-propionsäure in Wasser mit Silbernitrit (TAFEL, FRANKLAND, B. 42, 3145). — Nadeln (aus Wasser). F: 186°.

**Hochschmelzendes N-Nitrosoderivat der  $\alpha,\beta$ -Bis-methylamino-propionsäure**  $C_5H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH[N(NO) \cdot CH_3] \cdot CO_2H$ . B. Neben dem niedrigschmelzenden Isomeren (s. o.) aus dem Monohydrochlorid der  $\alpha,\beta$ -Bis-methylamino-propionsäure in Wasser mit Silbernitrit (TAFEL, FRANKLAND, B. 42, 3145). — Rechtwinklige Tafeln. F: 270° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

#### 4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$ .

1. **Aminoderivate der Butansäure**  $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-butansäuren-(1),  $\alpha$ -Amino-propan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\alpha$ -Amino-buttersäuren**  $C_4H_8O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende  $\alpha$ -Amino-buttersäure, d- $\alpha$ -Amino-buttersäure**  $C_4H_8O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Benzoylderivat erhält man durch Spaltung des Benzoylderivates von inakt.  $\alpha$ -Amino-buttersäure mittels Morphins; man kocht dasselbe 6 Stdn. mit 5 Tln. 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, MOUNEYRAT, B. 33, 2390). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Röhrchen gegen 303° (korr.).  $[\alpha]_D^{25} + 8,0^\circ$  (in wäbr. Lösung; p = 5,406). —  $C_4H_8O_2N + HCl$ . Nadeln (aus alkoh. Salzsäure + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{25} + 14,51^\circ$  (in wäbr. Lösung; p = 4,97).

b) **Links-drehende  $\alpha$ -Amino-buttersäure, l- $\alpha$ -Amino-buttersäure**  $C_4H_8O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Benzoylderivat erhält man durch Spaltung des Benzoylderivates von inakt.  $\alpha$ -Amino-buttersäure mittels Brucins; man kocht 6 Stdn. mit 5 Tln. 10%iger Salzsäure (E. F., M., B. 33, 2393). —  $[\alpha]_D^{25} - 7,92^\circ$  (in wäbr. Lösung; p = 5,31). — Hydrochlorid.  $[\alpha]_D^{25} - 14,34^\circ$  (in wäbr. Lösung; p = 4,77).

c) **Inaktive  $\alpha$ -Amino-buttersäure, dl- $\alpha$ -Amino-buttersäure**  $C_4H_8O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Brom-buttersäure mit wäbr. oder alkoh. Ammoniak (SCHNEIDER, Ann. d. Physik 114, 627; A. Spl. 2, 71 Anm.; FRIEDEL, MACHUCA, C. r. 54, 221; A. Spl. 2, 73). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Amino-propan- $\alpha$ -dicarbonsäure auf 125° (LUTZ, B. 35, 2553). — Darst. Man trägt 100 g  $\alpha$ -Brom-buttersäure unter guter Kühlung in 400 g bei 0° gesättigtes wäbr. Ammoniak ein, erhitzt die Lösung 6 Stdn. in geschlossenen Röhren auf 100°, dampft dann bis zur beginnenden Krystallisation ein, versetzt die Lösung hierauf mit dem 5-fachen Vol. 95%igem Alkohol und läßt 2 Stdn. zur Krystallisation stehen (E. FISCHER, MOUNEYRAT, B. 33, 2388). Durch Einw. von Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid auf Propionaldehyd und Verseifung des Reaktionsproduktes (ZELINSKY, STADNIKOW, B. 41, 2062; C. 1908 II, 1420). — Blättchen (aus 4 Tln. Wasser + Alkohol). Schmilzt, im geschlossenen Röhrchen rasch erhitzt, unter Gasentwicklung gegen 307° (korr.) (E. F., MOU.), langsam erhitzt unter Zers. bei 285° (Z., Str.). Sublimiert zum Teil unzersetzt (SCH.). Löslich in ca. 3,5 Tln. kaltem Wasser und in ca. 550 Tln. siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (SCH.). — Schmeckt süß (SCH.; FR., MA.; E. F., B. 35, 2663 Anm.). Wird im Tierkörper vollständig resorbiert (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 155). Bei der Zers. durch Bacillus putrificus entsteht Buttersäure (BRASCH, Bio. Z. 22, 408). —  $Cu(C_4H_8O_2N)_2$  (Z., Str.). Blaue Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (HEINTZ, A. 198, 65). —  $AgC_4H_8O_2N$ . Säulen (SCH.). —  $Pb(C_4H_8O_2N)_2 + Pb(OH)_2$ . Krystallinisches Pulver. In Wasser schwer löslich (SCH.). —  $C_4H_8O_2N + HCl$ . Spießige Krystalle. In Wasser und Alkohol leicht löslich (SCH.). —  $C_4H_8O_2N + HNO_3$ . Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich (SCH.).

**$\alpha$ -Amino-buttersäure-methylester**  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus  $\alpha$ -Amino-buttersäure durch Behandlung mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1274). —  $C_5H_{11}O_2N + HCl$ . F: 139°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

**$\alpha$ -Amino-buttersäure-äthylester**  $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von HCl in eine alkoh. Suspension von  $\alpha$ -Amino-buttersäure (E. FISCHER, B. 34, 443). Der Ester bildet sich in geringer Menge durch Reduktion von  $\alpha$ -Nitroso-buttersäure-äthylester mit Natriumamalgam in Wasser (J. SCHMIDT, WIDMANN, B. 42, 1896). — Öl.  $K_p$ : 61,5°;  $D_{20}^{25}$ : 0,9655. Ziemlich leicht löslich in Wasser, mit anderen Solventien in jedem Verhältnis mischbar (E. F.). — Das Hydrochlorid liefert mit  $NaNO_2$  in Wasser  $\alpha$ -Diazo-buttersäure-äthylester (Syst. No. 3642) (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1274). Es gibt mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid ein Reaktionsprodukt, das beim

Verseifen mit Salzsäure ein Gemisch der festen und der flüssigen  $\alpha,\alpha'$ -Imino-propionsäure-buttersäure (S. 411) liefert (STADNIKOW, *B.* 40, 4354; *C.* 1908 I, 1534). —  $C_6H_{13}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 130,5°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (C., M.; vgl. E. F.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$\alpha$ -Amino-buttersäure-chlorid  $C_4H_7ONCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COCl$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus  $\alpha$ -Amino-buttersäure in Acetylchlorid mittels  $PCl_5$  (E. FISCHER, *B.* 38, 619). —  $C_4H_7ONCl + HCl$ . Krystalle.

$\alpha$ -Amino-buttersäure-amid  $C_4H_9ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Amino-buttersäure-äthylester und überschüssigem verflüssigtem Ammoniak (KÖNIGS, MYLO, *B.* 41, 4434). — Prismen (aus Benzol). F: 74–75° (korr.). Leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in kaltem Benzol, Äther, Ligroin, Petrol-äther. Reagiert alkalisch. — Beständig gegen Wasser. Schmeckt schwach bitter. Wird aus wäbr. Lösung durch  $HgCl_2$  und Phosphorwolframsäure gefällt. Gibt eine ins Violette spielende Biuretreaktion.

[ $\alpha$ -Amino-butyryl]-glycin  $C_6H_{13}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* [ $\alpha$ -Brom-butyryl]-glycin wird mit der 5-fachen Menge 25%igem wäbr. Ammoniak übergossen und bei gewöhnlicher Temp. 5–6 Tage aufbewahrt (E. FISCHER, RASKE, *A.* 340, 182). — Krystallinisches Pulver. Bräunt sich gegen 200°, schmilzt gegen 220° (korr.) unter Übergang in das Anhydrid (3,6-Dioxo-2-äthyl-piperazin) (Syst. No. 3587). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in den übrigen indifferenten Lösungsmitteln. — Die wäbr. Lösung löst Kupferoxyd mit dunkelblauer Farbe. — Kupfersalz. Löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und wird aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällt.

$\alpha$ -Amino-buttersäure-nitril  $C_4H_7N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$ . *B.* Aus Propionaldehyd mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* 41, 2062; *C.* 1908 II, 1420). — Das salzsaure Salz gibt mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid ein Reaktionsprodukt, das beim Verseifen mit Salzsäure ein Gemisch der festen und der flüssigen  $\alpha,\alpha'$ -Imino-propionsäure-buttersäure (S. 411) liefert (St., *B.* 40, 4353; *C.* 1908 I, 1534).

$\alpha$ -Methylamino-buttersäure  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei Behandlung von  $\alpha$ -Brom-buttersäure mit wäbr. Methylaminlösung (DUVILLIER, *C. r.* 88, 425; *A. ch.* [5] 20, 188; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 167). — Prismen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser oder wäbr. Alkohol), die bei 110° wasserfrei werden (GANSSE, *H.* 61, 47). Beginnt bei 280°, langsam zu sublimieren; die Sublimation ist bei 290–292° unter Hinterlassung eines gelblichen Öles beendet (G.; vgl. D.). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (D.). Schmeckt schwach süß (D.). Resorption im Tierkörper: F. —  $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Blaue Krystalle. Löslich in Alkohol (D.). —  $Hg(C_5H_{10}O_2N)_2$ . Oktaedrische Krystalle. Schmilzt nicht bis 260° (G.). —  $C_5H_{11}O_2N + HCl$ . Undeutliche Krystalle. Schmilzt unter Entwicklung von  $HCl$  bei 150°. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (D.). —  $2 C_5H_{11}O_2N + H_2SO_4$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 199–200°. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). —  $C_5H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$ . Gelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (D.). —  $2 C_5H_{11}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$  (im Vakuum über  $H_2SO_4$ ). Orangerote Krystalle. Sintert bei 141°, wird gegen 150° dünnflüssig, schäumt bei 180° auf und zersetzt sich bei 210° (G.). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol (D.). —  $2 C_5H_{11}O_2N + 2 HCl + PtCl_4 + 4 H_2O$ . Orangegelbe prismatische Krystalle. Sintert zwischen 65° und 70°, schmilzt bei 72° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei 120° aufkocht und sich bei 210° zersetzt (G.). —  $2 C_5H_{11}O_2N + 2 HCl + PtCl_4 + 5 H_2O$ . Krystalle (aus Wasser bei 0°). Schmilzt unterhalb 100° (D.).

$\alpha$ -Methylamino-buttersäure-äthylester  $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus  $\alpha$ -Methylamino-buttersäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (GANSSE, *H.* 61, 50). — Flüssig.  $K_p$ : 51–52°.  $D^{20}$ : 0,9348.

$\alpha$ -Dimethylamino-buttersäure  $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-buttersäure und 3 Mol.-Gew. Dimethylamin in konz. wäbr. Lösung; man reinigt die Säure über das Kupfersalz (DUVILLIER, *Bl.* [3] 35, 156). — Sehr hygroskopische Nadeln. F: 179° (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 196). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). — Verhalten im Tierkörper: F. —  $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$ . Krystalle (aus Aceton) (F.). —  $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Dunkelblaue Blättchen. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 100°. Löslich bei 13° in 3,45 Tln. Wasser, bei 14° in 2,07 Tln. Alkohol. Wird in warmer wäbr. Lösung zum Teil reduziert (D.). —  $C_6H_{13}O_2N + HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). —  $C_6H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Blättchen. Löslich bei 18° in 17,93 Tln. Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in absol. Äther (D.). —  $2 C_6H_{13}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Dunkelorangerote Krystalle (aus Wasser). Löslich bei 12° in 0,85 Tln. Wasser, leicht löslich in Alkohol (D.).

$\alpha$ -Dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des  $\alpha$ -Dimethylamino-buttersäure-methylbetains  $C_7H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2](OH) \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester mit alkoh. Trimethylaminlösung 12 Stdn. auf  $100^\circ$  und verseift das Reaktionsprodukt mit Barytwasser; fällt man das Barium mit Schwefelsäure genau aus, behandelt die Lösung mit Silberoxyd und dampft ein, so kristallisiert  $\alpha$ -Dimethylamino-buttersäure-methylbetain  $C_7H_{15}O_3N$  (s. u.) aus (DUVILLIER, C. r. 104, 1520; J. 1887, 1651). — Chloroplatinat  $2 C_7H_{15}O_3N \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangefarbene Prismen. Kaum löslich in Alkohol.

Anhydrid,  $\alpha$ -Dimethylamino-buttersäure-methylbetain  $C_7H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N(CH_3)_2$ . B. siehe in vorstehendem Artikel. — Krystalle mit 1  $H_2O$  (aus  $CO \cdot O$  Alkohol); wird bei  $120^\circ$  wasserfrei (D.). Ungemein löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt bitter.

$\alpha$ -Äthylamino-buttersäure  $C_6H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-buttersäure mit einer sehr konz. wäßr. Äthylaminlösung (DUVILLIER, C. r. 88, 426; A. ch. [5] 20, 196). — Blättchen (aus Alkohol). Hat erst schwach süßen, dann leicht bitteren Geschmack. Sublimiert bei starkem Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. —  $Cu(C_6H_{13}O_3N)_2 + 2 H_2O$ . Dunkelblaue Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. —  $C_6H_{13}O_3N + HCl$ . Undeutliche, sehr zerfließliche Krystalle. —  $2 C_6H_{13}O_3N + H_2SO_4$ . Nadeln. Ziemlich löslich in absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser. —  $2 C_6H_{13}O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$\alpha$ -Diäthylamino-buttersäure  $C_8H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-buttersäure und einer konz. wäßr. Diäthylaminlösung (DUVILLIER, C. r. 100, 860). Aus  $\alpha$ -Amino-buttersäure, Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (D., Bl. [3] 3, 504). Man reinigt die Verbindung über ihr Kupfersalz (D.). — Zerfließliche Nadeln. F:  $135^\circ$ . Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther. —  $Cu(C_8H_{17}O_3N)_2$ . Tiefviolette Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$\alpha$ -Propylamino-buttersäure-nitril,  $\alpha$ -Cyan-dipropylamin  $C_7H_{15}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN) \cdot CN$ . B. Aus Propyliden-propylamin und  $HCN$  (HENRY, DEWAILL, C. 1904 II, 945). — Flüssig. Kp:  $176-177^\circ$ .

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-butyryl-amino]-buttersäuren  $C_8H_{14}O_4NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander aus  $\alpha$ -Brom-butyrylchlorid und  $\alpha$ -Amino-buttersäure in Natronlauge; beim Ansäuern des Reaktionsgemisches fällt hauptsächlich die A-Form aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser rein ist; durch Eindampfen der Mutterlauge unter stark vermindertem Druck zur Trockne, Extraktion mit Äther, Verdampfen der ätherischen Lösung und Behandlung des Rückstandes mit Petroläther wird hauptsächlich die B-Form erhalten; zur Reinigung wird diese bei  $40^\circ$  mit soviel Benzol behandelt, daß etwa  $\frac{1}{10}$  ungelöst bleibt; beim Abkühlen fallen weitere Mengen der A-Form aus; aus dem konz. Filtrat kristallisiert die B-Form, die nochmals demselben Reinigungsverfahren unterworfen wird (E. FISCHER, RASSE, A. 340, 184).

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-butyryl-amino]-buttersäure A  $C_8H_{14}O_4NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Wasser). F:  $133^\circ$  (korr.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, sehr wenig in heißem Benzol, fast unlöslich in Petroläther (E. F., R.).

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-butyryl-amino]-buttersäure B  $C_8H_{14}O_4NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Benzol). F:  $95^\circ$  (korr.); leichter löslich in Wasser und in Benzol als die A-Form (E. F., R.).

$\alpha$ -Ureido-buttersäure, C-Äthyl-hydantoinensäure  $C_8H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester mit alkoh. 3-n-Ammoniak unter Druck auf  $100^\circ$ , dampft wiederholt mit Barytwasser ein, entfernt das Barium durch  $CO_2$ , versetzt das Filtrat mit Kaliumcyanat, dampft am nächsten Tage ein und versetzt die Lösung unter Kühlung mit Salzsäure (GABRIEL, A. 348, 83). — Prismen (aus Wasser). F:  $177^\circ$  (Schäumen). — Geht beim Lösen in heißem Wasser größtenteils in das entsprechende Äthylhydantoin (Syst. No. 3587) über.

$\alpha$ -Guanidino-buttersäure  $C_7H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Amino-buttersäure, Cyanamid und etwas Ammoniak (DUVILLIER, C. r. 91, 171; J. 1880, 420). Aus  $\alpha$ -Brom-buttersäure und einer wäßr. Guanidinlösung bei  $60^\circ$  (RAMSAY, B. 41, 4389). — Nadeln oder rechteckige Prismen (aus Wasser). Bräunt sich beim raschen Erhitzen gegen  $240^\circ$  (korr.), schmilzt unter starkem Schäumen gegen  $243-245^\circ$  (korr.) (R.). Fast unlöslich in Alkohol und Äther (R.), schwer löslich in kaltem Wasser (D.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (R.). — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in die

Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{:NH})$   
 $\text{OC} \text{---} \text{NH}$  (Syst. No. 3587) über (D.). — Sulfat. Sechseckige Krystalle. Zersetzt sich gegen  $165-168^\circ$  (korr.) (R.). — Nitrat. Rechteckige Prismen. Zersetzt sich gegen  $162^\circ$  (korr.) unter starkem Schäumen (R.).

$\alpha$ -[Carbäthoxy-amino]-buttersäure-amid  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Amino-buttersäure-amid und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Soda (KÖNIGS, MYLO, B. 41, 4434). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei  $115-116^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, heißem Wasser, löslich bei Zimmertemperatur in ca. 20 Tln. Wasser. — Gibt mit  $n/2$ -Natronlauge Äthylhydantoin.

Imino-essigsäure- $\alpha$ -buttersäure-diäthylester, Methylpropylamin- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure-diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig.  $K_{p16}$ :  $132^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 1,0353;  $n_D^{20}$ : 1,4360 (STADNIKOW, ZH. 41, 913; C. 1908 II, 1989).

$\alpha\alpha'$ -Imino-propionsäure-buttersäuren, Äthylpropylamin- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäuren  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Die beiden Diastereoisomeren (feste Form und flüssige Form) entstehen nebeneinander durch Einw. von Acetaldehyd und Kaliumcyanid auf das salzsaure Nitril bezw. den salzsauren Äthylester der  $\alpha$ -Amino-buttersäure und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure; in dem dickflüssigen Gemisch der Diastereoisomeren bewirkt die Behandlung mit siedendem absol. Alkohol eine Trennung in die feste und die flüssige Form (STADNIKOW, B. 40, 4353; C. 1908 I, 1534).

a) Feste  $\alpha\alpha'$ -Imino-propionsäure-buttersäure, feste Äthylpropylamin- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Nadeln (aus wäbr. Alkohol). F:  $222-223^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Aceton, Äther, Essigester. Verhält sich gegen Natronlauge wie eine einbasische Säure (St.). —  $\text{CuC}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ . Hellblaue Platten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Methylalkohol und Aceton.

b) Flüssige  $\alpha\alpha'$ -Imino-propionsäure-buttersäure, flüssige Äthylpropylamin- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Dickflüssiges Öl. Leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther (St.). —  $\text{CuC}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Hellblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton. —  $\text{NiC}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton.

Diäthylester der flüssigen  $\alpha\alpha'$ -Imino-propionsäure-buttersäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5] \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus der flüssigen  $\alpha\alpha'$ -Imino-propionsäure-buttersäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (STADNIKOW, B. 40, 4355; C. 1908 I, 1534). — Dickflüssiges Öl.  $K_{p16}$ :  $128^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,0063.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Amino-butyryl-amino]-buttersäuren  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

a)  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Amino-butyryl-amino]-buttersäure A  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch 5-7-tägiges Stehenlassen von  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-butyryl-amino]-buttersäure A (S. 410) mit 25%igem wäbr. Ammoniak (E. FISCHER, RASKE, A. 340, 187). Aus den 3,6-Dioxo-2,5-diäthyl-piperazinen A oder B (Syst. No. 3587) mittels verd. Natronlauge bei  $37^\circ$  (E. F., R., C. 1906 II, 59; B. 39, 3987). — Feine glänzende Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $265-268^\circ$  (unkorr.), bei  $272^\circ$  bis  $275^\circ$  (korr.) unter Bildung eines Gemisches der 3,6-Dioxo-2,5-diäthyl-piperazine A und B. 5,4 g lösen sich in 100 g Wasser von  $24^\circ$ ; fast unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die wäbr. Lösung löst Kupferoxyd mit tieffarbener Farbe. — Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen Ester, aus dem bei der Einw. von alkoh. Ammoniak 3,6-Dioxo-2,5-diäthyl-piperazin A entsteht. — Kupfersalz. Flächenreiche dunkelblaue Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

b)  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Amino-butyryl-amino]-buttersäure B  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch 5-7-tägiges Stehenlassen von  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-butyryl-amino]-buttersäure B (S. 410) mit 25%igem wäbr. Ammoniak (E. F., R., A. 340, 187). — Derbe, kurze, prismatische Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $253-255^\circ$  (unkorr.), bei  $260-262^\circ$  (korr.) unter Bildung eines Gemisches der 3,6-Dioxo-2,5-diäthyl-piperazine A und B (Syst. No. 3587). 29,0 g lösen sich in 100 g Wasser von  $24^\circ$  (E. F., R., A. 340, 188; C. 1906 II, 59; B. 39, 3984). — Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und HCl einen Ester, aus dem bei Einw. von alkoh. Ammoniak 3,6-Dioxo-2,5-diäthyl-piperazin B entsteht. — Kupfersalz. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser.

N-Nitroso-[imino-essigsäure- $\alpha$ -buttersäure]-diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5] \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .  $K_{p16}$ :  $173^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 1,1169;  $n_D^{20}$ : 1,4516 (STADNIKOW, ZH. 41, 916; C. 1908 II, 1989).

**3-Amino-butansäure-(1),  $\beta$ -Amino-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Amino-buttersäure**  $C_4 H_9 O_2 N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Amino-buttersäure-amid, erhalten durch Digerieren von  $\beta$ -Chlor-buttersäure-äthylester mit 9 Vol. konz. alkoh. Ammoniak bei 70–80°, beim Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat (BALBIANO, *G.* 10, 139; *B.* 13, 312). Beim Erhitzen von Crotonsäure mit konz. Ammoniak im Druckrohr (ENGEL, *C. r.* 106, 1677; *Bl.* [2] 50, 102; CURTIUS, GUMBLICH, *J. pr.* [2] 70, 204; STADNIKOW, *Ж.* 41, 903; *C.* 1909 II, 1988; vgl. E. FISCHER, ROEDER, *B.* 34, 3755 Anm.). Beim Erhitzen des aus Brenzweinsäure-diamid und KBrO unter Kühlung dargestellten Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure auf 160° (WEIDEL, ROITHNER, *M.* 17, 185). — Krystalle. *F.*: 184° (W., R.), 185–187° (St.), ca. 156° (C., G.). Löslich in 1 Tl. Wasser (E.), unlöslich in absol. Alkohol und Äther (W., R.). — Ist fast geschmacklos (E. FISCHER, *B.* 35, 2663 Anm.). —  $Cu(C_4 H_7 O_2 N)_2 + 4 H_2 O$ . Krystalle (E.). —  $2 C_4 H_7 O_2 N + 2 HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Orangefarbene, monokline (?) (HEBERDEY, *M.* 17, 187; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 249) Krystalle. Leicht löslich (W., R.).

**$\beta$ -Amino-buttersäure-äthylester**  $C_6 H_{13} O_2 N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Durch kurzes Kochen einer alkoh., mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung der  $\beta$ -Amino-buttersäure (E. FISCHER, *B.* 34, 444; E. F., ROEDER, *B.* 34, 3755; vgl. STADNIKOW, *Ж.* 41, 902; *C.* 1909 II, 1988). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.  $K_{p_{12.5}}$ : 59–60° (E. F.; E. F., ROE.);  $K_{p_{15}}$ : 63–65 (St.). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin (E. F., ROE.). — Bei der Einw. von  $NaNO_2$  auf das Hydrochlorid entsteht  $\beta$ -Oxy-buttersäure-äthylester (CURTIUS, MÜLLER, *B.* 37, 1277).  $\beta$ -Amino-buttersäure-äthylester liefert mit Kaliumcyanat in verd. Schwefelsäure die Verbindung

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot CO \\ HC \cdot CO \cdot NH \end{array} \quad (\text{Syst. No. 3587}) \quad (E. F., ROE.).$$

**$\beta$ -Amino-buttersäure-amid**  $C_4 H_9 ON_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chlor-buttersäure-äthylester beim Erhitzen mit 9 Vol. konz. alkoh. Ammoniak auf 70–80° (BALBIANO, *G.* 10, 137; *B.* 13, 312). — Sirupöse Flüssigkeit. Löst sich reichlich in Wasser und heißem Alkohol, sehr wenig in Äther (B.). — Liefert eine violette Kaliumkupferverbindung (Biuretreaktion) und eine chromgelbe Kaliumnickelverbindung (H. SCHIFF, *A.* 319, 302). —  $2 C_4 H_9 ON_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol (B.).

**$\beta$ -[ $\alpha$ -Brom-propionyl-amino]-buttersäure**  $C_7 H_{13} O_3 NBr = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Amino-buttersäure und  $\alpha$ -Brom-propionylbromid in *n*-Natronlauge (KAY, *A.* 362, 353). — Nadeln (aus Wasser); Nadeln oder Prismen (aus Chloroform oder Benzol). *F.*: 131° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in siedendem Chloroform und siedendem Benzol. Schmeckt sauer.

**$\beta$ -[ $\alpha$ -Brom-isocapronyl-amino]-buttersäure**  $C_{10} H_{19} O_3 NBr = CH_3 \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Amino-buttersäure und  $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in *n*-Natronlauge (KAY, *A.* 362, 348). — Prismen oder lanzettförmige Nadelchen (aus Chloroform + Petroläther). *F.*: 97–98°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Benzol.

**Imino- $\alpha$ -propionsäure- $\beta$ -buttersäure**  $C_7 H_{13} O_4 N = CH_3 \cdot CH[NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 H] \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Man behandelt salzsauren  $\beta$ -Amino-buttersäure-äthylester mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Salzsäure (STADNIKOW, *Ж.* 41, 897; *C.* 1909 II, 1869). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 216°. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther u. Aceton. —  $C_7 H_{13} O_4 N + HCl$ . Krystalle. Zersetzt sich bei 185–188°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

**Imino- $\alpha$ -propionsäure- $\beta$ -buttersäure-diäthylester**  $C_{11} H_{21} O_4 N = CH_3 \cdot CH[NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ .  $K_{p_{15}}$ : 132°;  $D_4^{20}$ : 1,0072;  $D_4^{25}$ : 1,0002.  $n_D^{25}$ : 1,4326 (St., *Ж.* 41, 899, 914; *C.* 1909 II, 1869, 1988).

**$\beta$ , $\beta'$ -Imino-dibuttersäure, Diisopropylamin- $\beta$ , $\beta'$ -dicarbonsäure**  $C_8 H_{15} O_4 N = CH_3 \cdot CH[NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 H] \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Entsteht neben  $\beta$ -Amino-buttersäure beim Erhitzen von Crotonsäure mit wäßr. Ammoniak auf 130–140°; man trennt die Reaktionsprodukte durch Verestern und fraktionierte Destillation der Ester (STADNIKOW, *Ж.* 41, 902; *C.* 1909 II, 1988). —  $Cu C_8 H_{15} O_4 N$ . Grünes Pulver.

**$\beta$ , $\beta'$ -Imino-dibuttersäure-diäthylester**  $C_{10} H_{21} O_4 N = CH_3 \cdot CH[NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Siehe bei  $\beta$ , $\beta'$ -Imino-dibuttersäure. — Flüssig.  $K_{p_{15}}$ : 150–151°;  $D_4^{20}$ : 1,0028;  $D_4^{25}$ : 0,9950;  $n_D^{20}$ : 1,4380 (St., *Ж.* 41, 914; *C.* 1909 II, 1989).

**$\beta$ -[ $\alpha$ -Amino-propionyl-amino]-buttersäure,  $\beta$ -[Alanilamino]-buttersäure**  $C_7 H_{14} O_3 N_2 = CH_3 \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *B.* Aus  $\beta$ -[ $\alpha$ -Brom-propionyl-amino]-buttersäure bei 4-tägigem Stehen mit der 5-fachen Menge 25°/igem wäßr. Ammoniak bei 25° (KAY, *A.* 362, 354). — Amorphes, schwach graues Pulver. Schmilzt gegen 250° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Eisessig. —  $Cu(C_7 H_{13} O_3 N_2)_2 + CuO + 4 H_2 O$ . Tiefblaue, meist sechseckige Plättchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**N-Nitroso-[imino- $\alpha$ -propionsäure- $\beta$ -buttersäure]-diäthylester**  $C_{11}H_{20}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH[N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{17}$ :  $185^\circ$  (STADNIKOW, *Jk.* **41**, 899; *C.* **1909** II, 1869).  $D_4^{20}$ : 1,1135;  $D_4^{25}$ : 1,1082;  $n_D^{21}$ : 1,4563 (St., *Jk.* **41**, 917; *C.* **1909** II, 1899).

**$\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -amino-buttersäure**  $C_4H_5O_2NCl_3 = CCl_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen der Verbindung  $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (S. 495) mit Eisessig-Bromwasserstoff im geschlossenen Rohr auf  $95-100^\circ$  (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4068). — Krystalle (aus Acetessigester).  $F$ :  $189^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Methylalkohol.

**4-Amino-butansäure,  $\gamma$ -Amino-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Amino-buttersäure („Piperidinsäure“)**  $C_4H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintropfen von Piperidin-N-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 3038) in abgekühlte rauchende Salpetersäure entsteht eine flüssige Verbindung, die beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oberhalb  $100^\circ$   $C_2H_5Cl$ ,  $CO_2$  und  $\gamma$ -Amino-buttersäure liefert (SCHOTTEN, *B.* **16**, 644). Bei 3-stdg. Erhitzen von 8 g Phthalimidoäthylmalonsäure-diäthylester (erhalten aus  $[\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid und Natriummalonester) mit 40 g Salzsäure ( $D$ : 1,13) auf  $170-180^\circ$  (W. ASCHAN, *B.* **24**, 2450). Man erhitzt 100 g  $\gamma$ -Phthalimido-buttersäure-nitril (erhalten aus  $\gamma$ -Chlor-buttersäure-nitril und Phthalimidkalium) mit 100 ccm konz. Schwefelsäure 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, fügt darauf 200 ccm Wasser hinzu und kocht die Lösung 3 Stdn. lang am Kühler (GABRIEL, *B.* **22**, 3337; **23**, 1772). Durch 2-stdg. Kochen von Pyrrolidon mit 10 Tln. Wasser und  $2\frac{1}{2}$  Tln. krystallisiertem Barythydrat (TAFEL, STERN, *B.* **33**, 2230). — Blättchen (aus Methylalkohol + Äther) (G., *B.* **22**, 3338); Nadeln (aus Wasser + Alkohol (T., St.)).  $F$ : ca.  $193^\circ$  (LEY, *B.* **42**, 367),  $202^\circ$  (Zers.) (T., St.). Sehr leicht löslich in Wasser (G., *B.* **22**, 3338), unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (T., St.). Leitfähigkeit: LEY. — Zerfällt beim Schmelzen in Wasser und Pyrrolidon (G., *B.* **22**, 3338). — Schmeckt schwach fade (E. FTSCHER, *B.* **35**, 2663 Anm.). Ungiftig (SCHOTTEN). Ist — im Gegensatz zur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amino-buttersäure — ein vortrefflicher Nährstoff für Schimmelpilze (EMMERLING, *B.* **35**, 2289). —  $AgC_4H_8O_2N$ . Eisblumenähnliche Krystalle (aus Wasser + Alkohol) (T., St.). —  $C_4H_9O_2N + HCl$  (bei  $100^\circ$ ) (SCH.). Prismen (SCH.); rechtwinklige, stark doppelbrechende Blättchen (aus alkoh. Salzsäure) (T., St.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.). —  $2 C_4H_9O_2N + 2 HCl + PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Prismen (SCH.).

**$\gamma$ -Amino-buttersäure-äthylester**  $C_6H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus  $\gamma$ -Amino-buttersäure mit Alkohol und  $HCl$  (TAFEL, STERN, *B.* **33**, 2232). — Bei der Einw. von  $NaNO_2$  auf das Hydrochlorid entsteht  $\gamma$ -Oxy-buttersäure-äthylester (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1277). —  $C_6H_{13}O_2N + HCl$ . Hygroskopische Krystallmasse.  $F$ :  $65-72^\circ$  (T., St.).

**$\gamma$ -Methylamino-buttersäure**  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhitzt  $\gamma$ -Chlor-buttersäure-äthylester mit einer Lösung von Methylamin in Benzol im Rohre auf  $100^\circ$  und verseift den gebildeten Ester (GANSSE, *H.* **61**, 53). Bei der Einw. von Barytlauge auf 1-Methyl-pyrrolidon (TAFEL, WASSMUTH, *B.* **40**, 2840). — Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther) (G.). Zerfließlich (T., W.).  $F$ :  $146^\circ$  (G.),  $143-145^\circ$  (T., W.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in 5 Tln. absol. Alkohol (G.). —  $C_5H_{11}O_2N + HCl$ . Blättrige Tafeln (aus Wasser). Sintert bei  $120^\circ$ , wird bei  $125^\circ$  flüssig. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). —  $2 C_5H_{11}O_2N + H_2SO_4 + 2 H_2O$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). Verliert bei längerem Erhitzen auf  $110^\circ$  die Hälfte der Aminosäure (G.). —  $2 C_5H_{11}O_2N + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$ : Orangefarbene prismatische Krystalle (aus Wasser). Das wasserhaltige Salz wird bei  $80-85^\circ$  feucht, schmilzt bei  $85-90^\circ$  und zersetzt sich bei  $202^\circ$ . Verliert das Krystallwasser schon unterhalb  $100^\circ$ . Das krystallwasserfreie Salz wird von  $150^\circ$  an feucht, sintert bei  $157^\circ$ . Wird von  $160^\circ$  an dunkelrotflüssig und zersetzt sich bei  $202^\circ$  (G.).

**$\gamma$ -Dimethylamino-buttersäure-methylester**  $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Chlor-buttersäure-methylester mit Dimethylamin im Einschlußrohr auf  $100^\circ$  (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 617). — Stechend riechendes Öl.  $Kp$ :  $171,5^\circ$  bis  $173^\circ$  (korr.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf  $205^\circ$  Trimethylamin und Butyrolacton.

**$\gamma$ -Dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des  $\gamma$ -Dimethylamino-buttersäure-methylbetains**  $C_7H_{17}O_3N = HO \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht in Form von Salzen bzw. als Anhydrid  $C_7H_{15}O_2N$  (S. 414) durch erschöpfende Methylierung der  $\gamma$ -Amino-buttersäure mit  $CH_3I$  in alkalisch-methylalkoholischer Lösung (W., *B.* **35**, 617; KRIMBERG, *H.* **53**, 521). Durch Reduktion von Carnitin (S. 514) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (K.). — Salze  $C_7H_{15}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Krystalle (aus Wasser). Krystallographisches: GULEWITSCH, *H.* **53**, 523. Schmilzt bei  $182-184^\circ$

zu einer roten Flüssigkeit (K.). —  $2C_7H_{15}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangerote Krystalle (aus verd. Alkohol). Krystallographisches: G. F: 221–223° (Zers.) (K.), 224–225° (Zers.) (W.).

Anhydrid,  $\gamma$ -Dimethylamino-buttersäure-methylbetain  $C_9H_{15}O_2N =$

$(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ . B. siehe in vorstehendem Artikel. — Blättchen (aus wasserhaltigem

Alkohol + Äther) mit 3 (?)  $H_2O$ . Wird über Schwefelsäure wasserfrei. Erweicht (wasserfrei) bei ca. 130° und schäumt bei 222° auf. Leicht löslich in Alkohol (W., B. 35, 618). — Liefert beim Erhitzen Trimethylamin und Butyrolacton.

$\gamma$ -Guanidino-buttersäure  $C_6H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Arginincarbonat mit Bariumpermanganat (KUTSCHER, H. 32, 413). — Krystalldruseh. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_6H_{11}O_2N_3 + HCl$ . Krystalle. F: 184°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kalter Salzsäure, unlöslich in Alkohol.

$\gamma$ -[Methylguanidino]-buttersäure,  $\gamma$ -[Methyl-guanyl-amino]-buttersäure  $C_6H_{13}O_2N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\gamma$ -Methylamino-buttersäure und Cyanamid in Gegenwart von Ammoniaklösung (GANSER, H. 61, 61). — Prismen (aus Wasser). F: 307°. 1 g löst sich in 20 Tln. Wasser von 100° und in 120 Tln. Wasser von 25°. —  $C_6H_{13}O_2N_3 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 117° und 126°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $2C_6H_{13}O_2N_3 + H_2SO_4$ . Prismen. F: 245–246° (Zers.). Löslich in 5 Tln. heißem Wasser, in 15 Tln. Wasser von 20°, schwer löslich in Alkohol. —  $C_6H_{13}O_2N_3 + HNO_3$ . Krystalle. Sintert bei 123°, ist bei 133° klar geschmolzen. —  $2C_6H_{13}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus Wasser). F: 190–191°.

2.3-Diamino-butansäure,  $\alpha,\beta$ -Diamino-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Diamino-buttersäure  $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. 50 g  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 87° (Bd. II, S. 284) werden mit der gleichen Menge gepulvertem Ammoniumcarbonat und der 20-fachen Menge konz. wäßr. Ammoniak 6 Stdn. im Autoklaven auf 120° erhitzt; man zersetzt den dadurch entstandenen dicken Sirup, in Wasser gelöst, mit  $Ag_2O$ , verdunstet bei gelinder Wärme das  $NH_3$ , fällt das gelöste Silber mit  $H_2S$ , konzentriert die Flüssigkeit zum dünnen Sirup, saugt von den ausgeschiedenen  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-buttersäure-Krystallen ab und konzentriert wieder (NEUBERG; C. 1906 II, 765). — Gelbe, dickflüssige, nach Leim riechende Masse; erstarrt beim Übergießen mit Alkohol oder Äther. Sehr hygroskopisch. Die wäßr. Lösung wird, mit Kupfercarbonat gekocht, tiefblau. Sie gibt mit Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure, Bleiacetat, Wismutjodid-Kaliumjodid Fällungen. —  $Hg(C_4H_8O_2N_2)_2$ . Weiße amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol gefällt. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

2.4-Diamino-butansäure,  $\alpha,\gamma$ -Diamino-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha,\gamma$ -Diamino-buttersäure  $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch 12-stdg. Schütteln von  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -phthalimido-buttersäure mit der 12-fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure bei 100° (E. FISCHER, B. 34, 2904). — Krystallinische Masse. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Äther, Ligroin. — Das Kupfersalz ist in Wasser mit tiefblauer Farbe sehr leicht löslich. — Hydrochlorid, Sulfat und Nitrat sind in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol sehr wenig. — Oxalat  $2C_4H_{10}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$ . Tafeln. Wird bei 109° wasserfrei. Schmilzt unter Zers. gegen 219° (korr.).

## 2. Aminoderivat der Methylpropansäure $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$ .

2-Amino-methylpropansäure,  $\beta$ -Amino-propan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure  $C_4H_8O_2N = H_2N \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure mit überschüssigem wäßrigen Ammoniak, neben ungefähr ebensoviel  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure und etwas Methacrylsäure (?) (DUVILLIER, CHANCEL, Bl. [3] 7, 102; vgl. LIPPICH, B. 41, 2961). Durch Behandlung von Aceton mit Blausäure und dann mit alkoh. Ammoniak (TIEMANN, L. FRIEDLÄNDER, B. 14, 1970; vgl. T., B. 14, 1965; MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, B. 24, 3283; BAILEY, RANDOLPH, B. 41, 2507) bzw. direkt mit Ammoniumcyanid (GULEWITSCH, B. 33, 1900) oder mit einem Gemisch von KCN und  $NH_4Cl$  (ZELINSKY, STADNIKOW, B. 39, 1726; C. 1907 I, 38; vgl. HELLSING, B. 37, 1921) und Verseifung des gebildeten  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure-nitrils mit Salzsäure (T., L. F.; G.; Z., STA.) oder mit Schwefelsäure (M., N., STE.). HELLSING (B. 37, 1922) und BAILEY, RANDOLPH (B. 41, 2497, 2501) führen  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure-nitril zunächst mittels Essigsäureanhydrids in

$\alpha$ -Acetamino-isobuttersäure-nitril über und verseifen dasselbe mit Salzsäure (H.) oder mit verd. Schwefelsäure (B., R.).  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure entsteht neben anderen Produkten bei längerem Belichten eines Gemisches von Aceton und 3,3% iger wäBr. Blausäure (CLAMETIAN, SILBER, B. 38, 1673; R. A. L. [5] 15 II, 530). Beim Erhitzen von Dimethylhydantoin

( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}$   
 $\text{OC} \text{---} \text{NH}$   
 (Syst. No. 3587) (erhältlich aus Aceton, Blausäure und Cyansäure) mit konz. Salzsäure auf 160° (URECH, A. 164, 268; vgl. HEILFERN, M. 17, 241). Entsteht in kleiner Menge neben viel  $\beta$ -Amino-isovaleriansäure und anderen Produkten beim Kochen von schwefelsaurem Diacetonamin  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  mit Chromsäuremischung (HEINTZ, A. 198, 46). Entsteht in sehr geringer Menge neben anderen Produkten, wenn man salzsaures Diacetonamin und wäBr. Blausäure 10 Stdn. auf 120° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure kocht (HEINTZ, A. 192, 340, 343). — Darst. Man erwärmt eine Lösung von 13 g Kaliumcyanid und 10,6 g Ammoniumchlorid in wenig Wasser mit 11,6 g Aceton 5 Stdn. auf 50–60°, versetzt das Reaktionsprodukt mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure, sättigt unter Kühlung mit HCl, läßt über Nacht stehen, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser, kocht 2 Stdn., verdampft zur Trockne, entzieht dem Rückstand durch mehrmaliges Erwärmen mit einem Gemisch von Alkohol und trockenem Äther salzsaure  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure, verjagt Alkohol und Äther, behandelt die wäBr. Lösung des Rückstandes mit Silberoxyd, entfernt aus dem Filtrat das Silber mittels  $\text{H}_2\text{S}$  und dampft zur Krystallisation ein (Z., STA., B. 39, 1726; C. 1907 I, 38). Darst. aus Aceton und Ammoniumcyanid: GULEWITSCH, WASMUS, B. 39, 1184, 1185, 1189.

Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, J. 1881, 705; HEBERDEY, M. 17, 242; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 253). Sublimiert, ohne zu schmelzen (URECH, A. 164, 271; TIEMANN, L. FRIEDLÄNDER, B. 14, 1972) bei 280° (HEILFERN, M. 17, 241; ZELINSKY, STADNIKOW, B. 39, 1726). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (T., L. F.; Z., STA.). — Spaltet bei raschem Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab (T., L. F.). Gibt bei der Einw. berechneter Mengen NaOCl in der Kälte in Wasser eine Lösung, welche bei der Zers. durch Erwärmen Aceton liefert (LANGHELD, B. 42, 2368; D. R. P. 226227; C. 1910 II, 1104). Wird das Hydrochlorid in wäBr. Lösung mit  $\text{NaNO}_2$  erwärmt, so entsteht  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure (U.; T., L. F.). Beim Abdampfen des Sulfats mit Kaliumcyanat in wäBr. Lösung wird  $\alpha$ -Ureido-isobuttersäure (S. 416) gebildet, die beim Erhitzen in Dimethylhydantoin übergeht (U.).  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure kondensiert sich in alkal. Lösung mit Phenylsenföl zu einem Thioharnstoffderivat, das bei der Behandlung mit Salzsäure Dimethylphenylthiohydantoin ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NH} \cdot \text{CS}$   
 $\text{OC} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 (Syst. No. 3587) liefert (BAILEY, RANDOLPH, B. 41, 2507; vgl. MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, B. 24, 3279, 3283). — Schmeckt süß (U.; T., L. F.).

$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2$ . Veilchenblaue Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol (URECH, A. 164, 271; HEINTZ, A. 192, 344; 198, 49; GULEWITSCH, B. 33, 1900). —  $\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ . Nadeln. In heißem Wasser löslich (U.; TIEMANN, L. FRIEDLÄNDER, B. 14, 1973). —  $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2$ . Zerfließliche Prismen (T., L. F.). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (T., L. F.). —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Prismen (T., L. F.). —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (U.). —  $2 \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (BAILEY, RANDOLPH, B. 41, 2506). —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Spieße (aus Wasser) (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, B. 24, 3283).

$\alpha$ -Amino-isobuttersäure-methylester  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, R. 27, 197). — Farblose Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{760}$ : 136°;  $\text{Kp}_{20}$ : 45°.  $D_{20}^{20}$ : 0,9787. — Verwandelt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr teilweise in 3,6-Dioxo-2,2,5,5-tetramethylpiperazin. —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Krystalle. Zersetzungspunkt: 183°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther.

$\alpha$ -Amino-isobuttersäure-amid  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Bei 24-stdg. Stehen des  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure-nitrils mit rauchender Salzsäure (GULEWITSCH, WASMUS, B. 39, 1189). Aus  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure-methylester und alkoh. Ammoniak (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, R. 27, 201). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 127°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Petroläther (FRA., FRI.). Liefert eine violette Kaliumkupferverbindung (Biuretreaktion) und eine chromgelbe Kaliumnickelverbindung (H. SCHIFF, A. 319, 302). —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_2 + \text{HCl}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäBr. Lösung reagiert sauer. Geht beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser größtenteils in  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure über (G., W.). —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_2 + \text{HBr}$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210–220° (Zers.) (H. SCH.).



**$\alpha$ -Amino-isobuttersäure-nitril**  $C_4H_7N_2 = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. siehe bei  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure, S. 414–415. — *Darst.* aus Aceton und Ammoniumcyanid: GULEWITSCH, WASMUS, B. 39, 1184, 1185. — Öl von brennendem Geschmack und aminartigem Geruch, der einen campherartigen Anflug besitzt.  $K_{p_{12}}$ : 49–50° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8899; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; die wäßr. Lösung färbt Lackmuspapier blau. — In geschlossenen Gefäßen lange Zeit unverändert haltbar; scheidet beim Stehen in offenen Gefäßen nach einigen Tagen sternförmig gruppierte Nadeln ab. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen Isopropylamin,  $NH_3$  und HCN bezw. Ameisensäure. —  $C_4H_7N_2 + HCl$ . Schiefe Tafelchen, seltener Nadeln (aus absol. Alkohol durch Äther). F: 144–146° (korr.) (unscharf). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und Wasser, unlöslich in  $CS_2$ , Benzol, Aceton, Chloroform, Petroläther und Äther. Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmuspapier sauer. —  $2 C_4H_7N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ .

**$\alpha$ -Methylamino-isobuttersäure**  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von 33%igem wäßrigen Methylamin auf  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 184). — Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert bei 272°, ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Alkohol. — Verhalten im Tierkörper: F.

**$\alpha$ -Dimethylamino-isobuttersäure-nitril**  $C_6H_{13}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Aus Aceton, Dimethylamin und HCN (HENRY, DEWAELE, C. 1904 II, 945). — Flüssig. Kp: 152°.

**$\alpha$ -Acetamino-isobuttersäure**  $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Man kocht  $\alpha$ -Acetamino-isobuttersäure-nitril in Alkohol mit konz. Salzsäure, tropft Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu und dampft ein (HELLSING, B. 37, 1922). —  $KC_6H_{10}O_3N$ . Prismen (aus Alkohol). F: 133° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

**$\alpha$ -Acetamino-isobuttersäure-äthylester**  $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Acetamino-isobuttersäure-nitril mit Salzsäure (HELLSING, B. 37, 1923). — Farblose Prismen (aus Äther). F: 87,5°. Löslich in Alkohol und Äther.

**$\alpha$ -Acetamino-isobuttersäure-nitril**  $C_6H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure-nitril und Essigsäureanhydrid (HELLSING, B. 37, 1922). — Tafeln oder Nadeln (aus Äther). F: 106°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther.

**$\alpha$ -Ureido-isobuttersäure, C.C-Dimethyl-hydantoinensäure**  $C_6H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot (CH_3)_2C \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei längerem Kochen von Dimethylhydantoin

(Syst. No. 3587) mit Barytwasser (URECH, A. 164, 267). Beim Verdunsten der Lösungen von  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure-Sulfat und Kaliumcyanat (U.). Durch Kochen von  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, B. 41, 2958, 2961). — Tafeln (aus Wasser und Alkohol) (L.). Schmilzt bei 162° (im geschlossenen Capillarrohr) (L.), bei 160° (unter Wasserabgabe) (U.). Löslich in 100 Tln. Wasser von 20° (L.), löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (U.; L.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 130–140° in Dimethylhydantoin und  $H_2O$  (U.). —  $AgC_6H_9O_3N_2$ . Nadeln (U.; L.). — Quecksilbersalz. Tafeln (L.).

**$\alpha$ -Acetamino-thioisobuttersäure-amid**  $C_6H_{11}ON_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Durch Sättigung einer mit konz. Ammoniak versetzten alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Acetamino-isobuttersäure-nitril mit  $H_2S$  (HELLSING, B. 37, 1923). — Farblose Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Abspaltung von Wasser bei 162°. — Beim Erhitzen auf 180–190° entsteht die Verbindung  $C_6H_{10}N_2S$  (s. u.).

Verbindung  $C_6H_{10}N_2S$  [wahrscheinlich  $(CH_3)_2C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$ ]. B. Aus  $\alpha$ -Acetamino-thioisobuttersäure-amid durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 180–190° (HELLSING, B. 37, 1924). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). F: 163°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. —  $C_6H_{10}N_2S + HCl$ . Hellgelbe viereckige Tafeln. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

## 5. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_5H_{10}O_2$ .

### 1. Aminoderivate der Pentansäure $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

#### *Monoamino-n-valeriansäuren und ihre Abkömmlinge.*

**2-Amino-pentansäure-(1),  $\alpha$ -Amino-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Amino-n-valeriansäure**  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Butyraldehyd-

ammoniak mit Blausäure und Salzsäure (LIPP, A. 211, 359). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-n-valeriansäure mit konz. wäbr. Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf  $130^\circ$  (JUSLIN, Bl. [2] 37, 4). Das Benzoylderivat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  entsteht bei der Oxydation von Benzoylconiin (Syst. No. 3043) durch  $\text{KMnO}_4$ ; man zersetzt es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $200^\circ$  und erhält die freie  $\alpha$ -Amino-n-valeriansäure, indem man das entstandene Hydrochlorid erst mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ , dann mit Kupferacetat und schließlich mit Schwefelwasserstoff behandelt (BAUM, B. 19, 506). — *Darst.* Man versetzt 30 g kristallisiertes Butyraldehydammoniak allmählich unter Kühlung mit 45 g 30%iger Blausäure und fügt dann das gleiche Vol. konz. Salzsäure hinzu; man kocht  $\frac{1}{2}$  Stde. lang, verdunstet im Wasserbade, zieht den Rückstand mit absol. Alkohol aus und zerlegt das in Lösung gegangene Salz mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  (L.). Man erhitzt 500 g  $\alpha$ -Brom-n-valeriansäure mit 1500 g wäbr. bei  $15^\circ$  gesättigtem Ammoniak und 500 g gepulvertem Ammoniumcarbonat 8 Stdn. im Autoklaven auf  $100^\circ$ , erhitzt nach dem Öffnen des letzteren die Flüssigkeit noch einmal zum Kochen, filtriert und dampft sie auf  $\frac{1}{3}$  ihres Vol. ein; beim Abkühlen scheidet sich der größte Teil der  $\alpha$ -Amino-n-valeriansäure ab; Ausbeute: 60–62% der Theorie (SLIMMER, B. 35, 404). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder aus Wasser). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; läßt sich durch vorsichtiges Erhitzen unzersetzt sublimieren (J.; L.; BA.). Schmilzt bei raschem Erhitzen im geschlossenen Capillarröhrchen unter Zers. gegen  $291,5^\circ$  (korr.) (SL.). Löslich in 9,3 Tln. Wasser von  $15^\circ$  (SL.), viel leichter löslich in heißem Wasser (SL.), schwer in Alkohol (J.; L.; BA.), unlöslich in Äther (L.; BA.). — Bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd entstehen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , Butyraldehyd und Buttersäure, die teilweise weiter zersetzt wird (DAKIN, C. 1908 I, 1165). Bindung von  $\text{CO}_2$  durch  $\alpha$ -Amino-valeriansäure in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 431. —  $\alpha$ -Amino-valeriansäure wird im tierischen Organismus vollständig zurückgehalten (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 156). Die wäbr. Lösung schmeckt süß (L.; BA.). Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, M. 29, 981.

$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2$ . Blaue mikroskopische Blättchen. Löst sich, einmal ausgeschieden, sehr schwer in Wasser, in heißem nicht viel leichter als in kaltem; unlöslich in Alkohol (L.; BA.). —  $\text{AgC}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . Mikroskopische Prismen. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser (L.).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Stark glänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Schmelzen (L.). —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{HNO}_3$ . Flache Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Äther (L.). —  $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbrote Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfließt rasch an der Luft. Verliert bei  $100^\circ$  langsam 2 Mol.  $\text{HCl}$  (L.).

$\alpha$ -Amino-n-valeriansäure-äthylester  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Amino-n-valeriansäure und Äthylalkohol durch  $\text{HCl}$  (SLIMMER, B. 35, 404). —  $\text{Kp}_b$ :  $68,5^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9447. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$\alpha$ -Methylamino-n-valeriansäure  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Butyraldehyd und 1 Mol.-Gew. Blausäure in konz. wäbr. Lösung, gibt dann die wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylamin hinzu und erwärmt abermals; das gebildete Nitril wird durch Salzsäure verseift (MENOZZI, BELLONI, G. 17, 116). Aus  $\alpha$ -Brom-n-valeriansäure und 33%iger Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 170). — Krystallisiert nach M., B. aus Wasser oder verd. Alkohol in Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , die bei  $100^\circ$  oder über Schwefelsäure wasserfrei werden und gegen  $110^\circ$  sich zu verändern und zu sublimieren beginnen; nach FR. sind die aus wäbr. Alkohol oder aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle wasserfrei und sublimieren unzersetzt von  $252^\circ$  an, ohne vorher zu schmelzen. Leicht löslich in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol (M., B.). Bildet in verd. Alkohol gallertige Lösungen (FR.). — Die wäbr. Lösung schmeckt süß (M., B.). Verhalten im Tierkörper: FR. —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Prismen. Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  3,32 Tle. des entwässerten Salzes (M., B.). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol (M., B.). —  $2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., B.). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + \text{HNO}_3$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., B.).

$\alpha$ -Dimethylamino-n-valeriansäure  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus einer 33%igen Dimethylaminlösung und  $\alpha$ -Brom-n-valeriansäure bei  $40^\circ$  (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 198). — Hygroskopische Nadelchen (aus Essigester). F:  $182^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther. Verhalten im Tierkörper: FR. —  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Platten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$\alpha$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-nitril  $C_7H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von Dimethylamin auf  $\alpha$ -Oxy-n-valeriansäurenitril (HENRY, C. 1899 I, 194). — Kp: 175–176°.

$\alpha$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des  $\alpha$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-methylbetains  $C_8H_{18}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot OH \cdot CO_2H$ . B. Das Kaliumsalz des Jodids  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2K$  entsteht aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Amino-n-valeriansäure mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und 3 Mol.-Gew. KOH; durch Einw. von feuchtem Silberoxyd auf seine wäbr. Lösung erhält man das Kaliumsalz  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot OH \cdot CO_2K$  (MENOZZI, PANTOLI, G. 23 II, 209). — Dieses entwickelt bei 120° Trimethylamin und hinterläßt nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure Propylenessigsäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . — Chlorid,  $\alpha$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-chlormethylat  $C_8H_{18}O_3N \cdot Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . Kleine durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_8H_{18}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Tafeln. F: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $2 C_8H_{18}O_3N \cdot Cl + PtCl_4 + 2 H_2O$ . Orange gelbe Prismen. F: 219°. — Jodid,  $\alpha$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-jodmethylat  $C_8H_{18}O_3N \cdot I + 2 H_2O$ . B. Das Kaliumsalz entsteht aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Amino-n-valeriansäure mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und 3 Mol.-Gew. KOH; man versetzt die wäbr. Lösung des Reaktionsproduktes mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure und zerlegt das gefällte Perjodid durch  $H_2S$  (M., P.). Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (RIVA, G. 23 II, 211; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 391). F: 181–182°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Verbindung  $C_8H_{18}O_3N \cdot I + C_6H_5 \cdot O_2N$  (?). B. Scheidet sich aus der alkoh. Lösung des Jodids  $C_8H_{18}O_3N \cdot I + 2 H_2O$  aus (M., P.). Würfel. Schwer löslich in kaltem Alkohol. —  $KC_8H_{17}O_3N \cdot I = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2K$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol.

4-Amino-pentansäure-(1),  $\gamma$ -Amino-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Amino-n-valeriansäure  $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man trägt 200 g 2 $\frac{1}{2}$ % Natrium enthaltendes Natriumalgam in Portionen von 10–20 g in die Lösung von 20 g Lävulinsäurephenylhydrazon  $CH_3 \cdot C( : N \cdot NH \cdot C_6H_5 ) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  in 200 g 96%igem Alkohol ein; die Lösung ist durch Eisessig stets sauer zu halten und darf sich nicht über 15° erhitzen (TAFEL, B. 19, 2415). Man kocht 2-Methyl-pyrrolidon-(5) (Syst. No. 3179) mit einer Lösung von 2 $\frac{1}{2}$  Tln. Barythydrat in 10 Tln. Wasser und zersetzt das gebildete Salz durch Einleiten von  $CO_2$  (TAFEL, B. 22, 1861). — Krystalldrusen. F: 193° (T., B. 19, 2416). Zerfällt bei der Destillation in  $H_2O$  und 2-Methyl-pyrrolidon-(5) (T., B. 19, 2415; 22, 1860). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, ganz unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol (T., B. 19, 2416). — Wird durch Kochen mit Natronlauge oder konz. Salzsäure nicht zersetzt (T., B. 19, 2416). —  $C_6H_{11}O_2N + HCl$ . Spieße (aus alkoh. Salzsäure + Äther). F: 154° (T., B. 22, 1862). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Platindoppelsalz. Hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich gegen 200°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol (T., B. 22, 1862).

Äthylester  $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\gamma$ -Amino-n-valeriansäure und Alkohol durch HCl (TAFEL, B. 22, 1862). —  $C_7H_{15}O_2N + HCl$ . Blätter (aus Alkohol + Äther). F: 92°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

5-Amino-pentansäure,  $\delta$ -Amino-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\delta$ -Amino-n-valeriansäure (Homopiperidinsäure)  $C_6H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . B. Das Benzoylderivat  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$  entsteht durch Oxydation von Benzoylpiperidin mit Kaliumpermanganat und  $H_2SO_4$ ; man zersetzt es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (SCHOTEN, B. 17, 2546; 21, 2240). Durch 3-stdg. Erhitzen des (aus Cyclopentanoxim nach kurzem Erhitzen mit starker Schwefelsäure gebildeten) Piperidons mit 20%iger Salzsäure auf 150° (WALLACH, A. 313, 179). Durch Erhitzen von Phthalimidopropylmalonsäure-diäthylester (erhältlich aus  $[\gamma$ -Brom-propyl]-phthalimid und Natriummalonester) mit Salzsäure auf 180° bis 190° (GABRIEL, B. 23, 1769). Entsteht bei der Fäulnis von Fleisch und Fibrin (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, B. 16, 1192), von Rinderpankreas (ACKERMANN, H. 56, 305), von Leim (H. SALKOWSKI, B. 31, 777). — Darst. Man kocht 21 g Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von 3 g Natrium in 30 g Alkohol und 30 g N-[ $\gamma$ -Brom-propyl]-phthalimid 4 Stdn. lang am Kühler, gießt darauf in Wasser, destilliert im Dampfstrom, nimmt den nicht flüchtigen Anteil mit Äther auf und erhitzt das in den Äther übergegangene mit ca. 5 Tln. Salzsäure (D: 1,13) auf 170° (G., ASCHAN, B. 24, 1365).

Blättchen. Schmilzt bei 154–156° (G.), ca. 156° (E. SA., H. SA.), 157–158° (SCH., B. 21, 2240; W.), dabei in Wasser und Piperidon zerfallend (SCH.). In jedem Verhältnis löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (E. SA., H. SA.; SCH.).

— Zerfällt beim Erhitzen mit festem Natron in Butylamin,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  usw. (SCH.). Liefert mit salpetriger Säure Allylessigsäure (W.). Läßt sich durch Einw. von Chlorwasserstoff und Methylalkohol und darauffolgende Entchlorung mit Silberoxyd in Piperidon überführen (E. FISCHER, ZEMPLÉN, B. 42, 4886). — Nicht giftig (E. SA., H. SA.; SCH., B. 17, 2546). —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Tafeln oder Prismen. Kann grobenteils unzersetzt destilliert werden (ACK.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH., B. 17, 2546). —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{AuCl}_3$ . Bläugelbe Krystalle. Zersetzt sich um  $130^\circ$  unter Abscheidung von Gold. Schwer löslich in kaltem Wasser (H. SA.). —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgelbe monoklin prismatische (BUSZ, B. 31, 778; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 391) Tafeln. F:  $86-87^\circ$  (G., A.). —  $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser (E. SA., H. SA.; SCH.).

**$\delta$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-methylester**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Entsteht neben  $\delta$ -Valerolacton beim Erhitzen der Ammoniumbase des  $\delta$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-methylbetains (s. u.) auf  $230-240^\circ$  (WILLSTÄTTER, KAHN, B. 37, 1857). — Kp:  $186-189^\circ$ . Riecht nicht unangenehm basisch. Mit kaltem Wasser in jedem Verhältnis mischbar. — Wird von Wasser leicht verseift. Gibt ein krystallinisches Jodmethylat. —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Goldgelbe Prismen (aus heißem Alkohol). F:  $75^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

**$\delta$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des  $\delta$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-methylbetains**  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Bromid entsteht aus dem Brommethylat des  $\delta$ -Dimethylamino-propylmalonsäure-diäthylesters  $(\text{CH}_3)_2\text{NBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf  $130^\circ$  (W., K., B. 37, 1855); behandelt man die wäßr. Lösung des Bromids mit Silberoxyd, so erhält man eine wäßr. Lösung des Dimethylaminovaleriansäure-methylbetains  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  (s. u.). — Bromid  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{Br}$ . Tafeln (aus absol. Alkohol). F:  $184-187^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Goldsalz. Blättchen oder Nadeln. —  $2\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Hellrote Täfelchen und Prismen (aus Wasser). F:  $225^\circ$  (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

**Anhydrid,  $\delta$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-methylbetain**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \text{---} \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ . B. Siehe in vorstehendem Artikel. — Sechseckige Tafeln mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , die im Vakuum über Schwefelsäure langsam aber vollständig wasserfrei werden. Das krystallwasserhaltige Betain schmilzt bei  $126-127^\circ$ , das wasserfreie sintert über  $200^\circ$  zusammen und schmilzt unter Aufschäumen bei ca.  $228^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absol. Alkohol, reichlicher in warmem. Beim Erhitzen auf  $230-240^\circ$  entstehen  $\delta$ -Dimethylamino-n-valeriansäure-methylester,  $\delta$ -Valerolacton und Trimethylamin (W., K., B. 37, 1856).

**$\delta$ -Oxalamino-n-valeriansäure, N-[ $\delta$ -Carboxy-butyl]-oxamidsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von Oxalsäuremonopiperidid oder N-[Cyan-acetyl]-piperidin mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade (GUARESCHI, J. 1892, 1691; B. 26 Ref., 92). — Prismen mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei  $90-95^\circ$  oder über Calciumchlorid. Schmilzt wasserhaltig bei  $64^\circ$ , wasserfrei bei  $119-120^\circ$ ; zersetzt sich bei  $160-170^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther. —  $\text{AgC}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}$ . Rechtwinklige Tafeln (aus warmem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Gibt bei  $160^\circ$  Wasser ab. —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ . Krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Beständig bei  $100^\circ$ , aber nicht am Lichte.

**Sulfuryl-bis-[ $\delta$ -amino-n-valeriansäure], N,N'-Bis-[ $\delta$ -carboxy-butyl]-sulfamid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} = \text{O}_3\text{S}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Beim Eintragen (innerhalb 20 Stunden) einer Lösung von 12 g  $\text{KMnO}_4$  in eine erwärmte Lösung von 6 g Schwefelsäure in Piperidid in 3 Liter Wasser (TÖHL, FRAMM, B. 27, 2014). — Blättchen. F:  $165^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $100^\circ$  in Schwefelsäure und  $\delta$ -Amino-n-valeriansäure. —  $\text{CuC}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Blaugrünes Pulver. F:  $232^\circ$ . Sehr wenig löslich. —  $\text{BaC}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Pulver. F:  $246^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{PbC}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Blättchen. F:  $198^\circ$ .

**Dimethylester**  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{O}_3\text{S}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . Blätter (aus verd. Alkohol). F:  $81-82^\circ$  (TÖHL, FRAMM, B. 27, 2015).

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_2\text{S} = \text{O}_3\text{S}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Blätter. F:  $69^\circ$  (TÖHL, FRAMM, B. 27, 2016).

#### Diamino-n-valeriansäuren und ihre Abkömmlinge.

**2,5-Diamino-pentansäuren,  $\alpha,\delta$ -Diamino-butan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\alpha,\delta$ -Diamino-n-valeriansäuren, Ornithine**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$

a) *In salzsaurer Lösung rechtsdrehende  $\alpha,\delta$ -Diamino- $n$ -valeriansäure, d-Ornithin*  $C_6H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Benzoesäure bei mehrstündigem Kochen von Ornithursäure (Syst. No. 923), die beim Verfüttern von Benzoesäure an Hühner entsteht, mit starker Salzsäure (JAFFE, B. 10, 1927; 11, 408). Die durch Verfütterung von Furfurol an Hühner erhältliche  $\alpha,\delta$ -Bis-[pyromucyl-amino]- $n$ -valeriansäure (Syst. No. 2574) zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder Barytwasser in Brenzschleimsäure und Ornithin (JAFFE, COHN, B. 21, 3464). Bei der Spaltung des d-Arginins (s. u.) durch Barytwasser, neben Harnstoff (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, B. 30, 2879; H. 26, 1; HERZOG, H. 34, 526; SÖRENSEN, ANDERSEN, H. 56, 245; C. 1908 II, 680). Entsteht neben Harnstoff auch bei der Einw. von Leberpreßsaft (bezw. dem in der Leber von Säugetieren enthaltenem Enzym „Arginase“) auf d-Arginin (KOSSEL, DAKIN, H. 41, 325; 42, 181); bei der Einw. von Leberpreßsaft auf dl-Arginin entsteht neben d-Ornithin und Harnstoff noch l-Arginin (RIESSER, H. 49, 232, 239). — Sirup. Hat einen charakteristischen spermaähnlichen Geruch (J., C., B. 21, 3465). Sehr zerfließlich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther (J., B. 10, 1928). Optische Drehung des salzsauren Salzes s. u. — Die wäßr. Lösung des Ornithins reagiert stark alkalisch (J., B. 10, 1928). Löst Silberoxyd und Kupferoxyd (J., B. 10, 1928), wie auch gelbes Quecksilberoxyd (SCH., W., H. 26, 10). Die wäßr. Lösungen des Ornithins werden gefällt durch Phosphorwolframsäure, Sublimat, Mercurinitrat, Kaliumwismutjodid und Goldchlorid; nicht gefällt durch Gerbsäure, Pikrinsäure und NESSLERs Reagens (SCH., W., H. 26, 10). d-Ornithin wird durch längere Einw. von Baryt zum Teil racemisiert (SÖRENSEN, ANDERSEN, H. 56, 249). Einw. von salpetriger Säure: SCH., W., H. 26, 11. Bei der trocknen Destillation des Hydrochlorids  $C_6H_{14}O_4N_2 + 2HCl$  im Chlorwasserstoffstrom oder im Vakuum entsteht Pyrrolidin (SCH., W., H. 34, 133). Ornithin geht durch Anlagerung von Cyanamid in Arginin über (SCH., W., B. 32, 3191). Bei der Einw. von Fäulnisbakterien entsteht Tetramethylethylendiamin (ELLINGER, B. 31, 3183). — Zur Trennung von Lysin vgl.: SCH., L. V. St. 59, 351; H. 47, 512. —  $C_6H_{14}O_4N_2 + HCl$ . Blättchen (J., B. 10, 1928). —  $2C_6H_{14}O_4N_2 + 3HCl$ . Kleine Nadeln (aus konz. wäßr. Lösung durch absol. Alkohol) (J., B. 10, 1928). —  $C_6H_{14}O_4N_2 + 2HCl$ . Strahlige Krystallaggregate. Schwer löslich in Äthylalkohol, leicht in Methylalkohol.  $[\alpha]_D^{25} + 16,8^\circ$  (0,5060 g in 10 ccm wäßr. Lösung) (SCH., W., H. 34, 129). —  $C_6H_{14}O_4N_2 + HNO_3$ . Breite Blättchen (J., B. 11, 409). — Phosphorwolframat. Gruppen feiner Nadeln (aus siedendem Wasser) (SCH., W., H. 34, 132). — Acetat. F: 161–162°. Rechtsdrehend (KOSSEL, WEISS, H. 59, 497). — Oxalat  $4C_6H_{14}O_4N_2 + 3C_2H_2O_4$  (?). Kleine Nadeln und Blättchen (aus Wasser + Alkohol + Äther) (J., B. 10, 1929). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_6H_{14}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe feinkrystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser (SCH., W., H. 34, 131).

In saurer Lösung rechtsdrehende  $\alpha$ -Amino- $\delta$ -guanidino- $n$ -valeriansäure, d-Arginin  $C_8H_{14}O_4N_4 = H_2N \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. E. SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 26, 12; 34, 142.

*Vorkommen.* In etiolierten Keimpflanzen der Fichte (*Picea excelsa* Lk.) (SCH., H. 22, 435, 441; B. 29, 1884; Ch. Z. 21, 626) und der gemeinen Kiefer (*Pinus silvestris* L.) (SCH., H. 22, 435; Ch. Z. 21, 626). In den Keimpflanzen der Weißtanne (*Abies pectinata* D. C.) (SCH., H. 22, 437; Ch. Z. 21, 626). Im Samenkern von *Pinus Cembra* L. (SCH., HIESTAND, BISSEGER, L. V. St. 67, 72). Im Embryo des Weizenkorns (SCH., CASTORO, H. 41, 467). Im Runkelrübensafte, daher in den Entzuckerungslaugen der Zuckerfabriken enthalten (v. LIPPMAHN, B. 29, 2651). In den Knollen der Steckrübe (*Brassica Napus* var. *napobrassica*) (SCH., B. 29, 354, 1883 Anm. 2). In den Keimpflanzen von *Lupinus luteus* L., besonders in deren Cotyledonen (SCH., STEIGER, B. 19, 1177; H. 11, 44; SCH., B. 24, 1098; Ch. Z. 21, 626; H. 24, 56; 30, 301; 43, 176; SCH., WINTERSTEIN, H. 33, 567); desgleichen bei etiolierten jungen (6–7-tägigen) Keimpflanzen von *Lupinus albus* L. (N. WASSILJEW, L. V. St. 55, 57; SCH., H. 30, 276, 293), während diese bei fortschreitendem (ca.  $2\frac{1}{2}$ -wöchigem) Alter das Arginin verlieren (SCH., H. 22, 424; 30, 275, 294; WA.). In etiolierten Keimpflanzen von *Lupinus angustifolius* L. (SCH., H. 24, 109; SCH., WL., H. 33, 573). In angekeimten Samen von *Lupinus luteus* L. und *Lupinus albus* L. (SCH., CASTORO, H. 36, 221; 41, 458, 464, 472). In unreifen Samen von *Lupinus angustifolius* L. (N. WASSILJEW, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a, 455). In unreifen Samen von *Robinia pseudacacia* (WA., Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a, 455). In Erdnußkeimen (*Arachis hypogaea* L.) (SCH., CAS., H. 41, 469). In 6–7-tägigen, nicht aber in 3– $3\frac{1}{2}$ -wöchigen Keimpflanzen von *Vicia sativa* L. (SCH., H. 30, 252, 257, 264). In ungekeimten Samen und in etiolierten Keimpflanzen von *Pisum sativum* L. (SCH., H. 30, 270, 272; 47, 538, 540, 546). In ungekeimten Samen und etiolierten Keimpflanzen der Sojabohne (*Glycine Soja* Sieb.) (SCH., H. 47, 530, 533, 537). In der Fruchtschale von *Phaseolus vulgaris* L. vor der Reife der Samen und in den Samen (PFENNINGER, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27, 228, 230). In der Wurzel von *Ptelea trifoliata* L. (SCH., B. 29, 352). In den Knollen von *Stachys Sieboldii* Miq. (SCH., TRIER, B. 42, 4659).

und von Kartoffeln (SCH., *L. V. St.* 59, 335). In etiolierten Keimpflanzen des Kürbis (*Cucurbita Pepo* L.) (SCH., STEIGER, *H.* 11, 59; SCH., *B.* 24, 1098; *H.* 24, 49). In den Samen der Sonnenblume (*Helianthus annuus* L.) (SCH., CAS., *H.* 41, 465, 472), auch wenn sie im Dunkeln keimen (SCURTI, PARROZZANI, *G.* 38 I, 226; *C.* 1909 I, 775). In den Knollen des Topinamburs (*Helianthus tuberosus* L.) (SCH., *B.* 29, 353). In den Knollen der Georgine (*Dahlia variabilis* Desf.) (SCH., *L. V. St.* 59, 331). In der Wurzel von *Cichorium Intybus* L. (?) (SCH., *B.* 29, 355). — Über den Arginin-Gehalt von Keimpflanzen vgl.: SCH., WINTERSTEIN, *H.* 33, 568; SCH., *H.* 38, 199. Bildung und Rolle des Arginins im Stoffwechsel der Pflanzen: SCH., CAS., *H.* 43, 170. Das Arginin wird in Koniferen synthetisch aus den den Pflanzen dargebotenen Ammoniumsalzen und Nitraten gebildet (SUZUKI, *C.* 1900 II, 126). — d-Arginin findet sich ferner: In der Ochsenmilch (GULEWITSCH, JOCHELSOHN, *H.* 30, 533). In den Extraktivstoffen des Hummerfleisches (SUZUKI, JOSHIMURA, JAMAKAWA, IRIE, *H.* 62, 24). Im Krabbenextrakt (ACKERMANN, KUTSCHER, *C.* 1907 I, 982; II, 264). Unter den Verdauungsprodukten im Dünndarm von Hunden (KUTSCHER, SEEMANN, *H.* 34, 539). Im Harn bei Phosphorvergiftung (?) (WOHLGEMUTH, *H.* 44, 83, 428).

**Bildung.** d-Arginin entsteht bei der Säure-Hydrolyse von vielen pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen, so von Leukosin aus Weizenkorn (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81), von Legumelin aus Erbsen (Syst. No. 4811) (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1937), von Legumelin aus Sojabohnen (Syst. No. 4811) (OSB., LEAVENWORTH, BRAUTLECHT, *Amer. Journ. Physiology* 23, 198), von Conglutin  $\alpha$  aus *Lupinus luteus* (Syst. No. 4812) (HEDIN, *H.* 21, 162; OSB., LEAV., BR.), von Vignin aus *Vigna sinensis* (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1188), von Vicilin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1937), von Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 50; *Fr.* 48, 628; OSB., LEAV., BR.), von Amandin aus *Prunus amygdalus* (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 1188; OSB., LEAV., BR.), von Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1907 II, 1799; *Fr.* 48, 622; OSB., LEAV., BR.), von krystallisiertem Globulin aus Samen des Kürbis (*Cucurbita maxima*) (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 50; *Fr.* 49, 151), von Globulin aus Ricinussamen (Syst. No. 4812) (OSB., LEAV., BR.), von Globulin aus Baumwollsamensamen (Syst. No. 4812) (OSB., LEAV., BR.), von Edestin aus Hanfsamen (Syst. No. 4812) (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* 33, 556; ABDERHALDEN, *H.* 37, 502; KOSSEL, PATTEN, *H.* 38, 42), von Desaminoedestin (Syst. No. 4812) (TRAXL, *M.* 29, 65), von Legumin aus Erbsensamen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1907 II, 615; *Fr.* 48, 697; OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1368), von Legumin aus Wickensamen (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1368), von Phaseolin aus *Phaseolus vulgaris* (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 1187; *Fr.* 48, 106), von Glutenin aus Weizenmehl (Syst. No. 4812a) (KOSSEL, KUTSCHER, *H.* 31, 195; OSB., CL., *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81), von Glutenfibrin aus Weizenmehl (Syst. No. 4813) (KO., KU.), von Gliadin aus Weizenmehl (Syst. No. 4813) (KO., KU.; ABD., SAMUELY, *H.* 44, 276; OSB., CL., *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81), von Roggenprolamin („Gliadin aus Roggenmehl“) (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 1189), von Hordein aus Gerste (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* 1907 II, 1799; *Fr.* 47, 596; KLEINSCHMITT, *H.* 54, 111), von Zein aus Mais (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 1188; OSB., LEAV., BR.), von Proteinen, die aus Samen der *Pinus Thunbergii* Parl. und der *Cryptomeria japonica* Don. dargestellt werden (SUZUKI, *C.* 1900 II, 126), von Ovalbumin aus Hühnerei (Syst. No. 4825) (HUGOUNENQ, GALIMARD, *C. r.* 143, 242; OSB., LEAV., BR.; SKRAUP, HUMMELBERGER, *M.* 30, 127), von Conalbumin aus Hühnerei (Syst. No. 4827) (OSB., LEAV., BR.), von BENCE-JONES'schem Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABDERHALDEN, ROSTOSKI, *H.* 46, 135; GRUTTERINK, WEEVERS DE GRAAFF, *H.* 46, 479), von Fibrinokyrin (Syst. No. 4828) (SIEGFRIED, *H.* 48, 67), von Serumglobulin aus Pferdeblut oder von dem entsprechenden Desaminoglobulin (Syst. No. 4828) (LAMPFEL, *M.* 28, 628; L., SKRAUP, *M.* 30, 365), von Protalbumose aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LEVENE, *C.* 1906 I, 766), von Ei-Protalbinsäure (Syst. No. 4830) (SKR., HUM., *M.* 30, 127), von Lysalbinsäure (im neueren Sinne) (Syst. No. 4830) (SKR., HUM., *M.* 30, 127), von Plastein aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LEVENE, VAN SLYKE, *Bio. Z.* 13, 473), von Ei-Lysalbinpepton (Syst. No. 4831) (SKR., HUM., *M.* 30, 127), von Pepsinglutinpepton (Syst. No. 4831) (SCHEERMESSE, *H.* 41, 86), von Trypsinglutinpepton (Syst. No. 4831) (SIEGFRIED, *H.* 35, 187; *C.* 1903 I, 1144), von Glutokyrin (Syst. No. 4831) (SIE., *C.* 1903 I, 1145; *H.* 43, 44; SIE., PILZ, *H.* 58, 224), von den Trypsinfibrinpeptonen  $\alpha$  und  $\beta$  aus Witte-Pepton (Syst. No. 4831) (F. MÜLLER, *H.* 38, 280, 285), von Thymushiston (Syst. No. 4832) (LAWROW, *H.* 28, 392; KO., KU., *H.* 31, 190; ABD., RONA, *H.* 41, 283), von Gadus-Histon (Syst. No. 4832) (KO., KU., *H.* 31, 193), von Lota-Histon (Syst. No. 4832) (EHRSTRÖM, *H.* 32, 354), von Histo-pepton (Syst. No. 4832) (KO., PRINGLE, *H.* 49, 319), von histonähnlicher Substanz aus Thunfischsperma (Syst. No. 4832) (DEZANI, *C.* 1909 I, 34), von Clupein (Syst. No. 4833) (KO., *H.* 26, 588; KO., KU., *H.* 31, 183; GOTO, *H.* 37, 112; KO., PRINGLE, *H.* 49, 302, 311), von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Clupeon (Syst. No. 4833) (KO., PR., *H.* 49, 312; KO., DAKIN, *H.* 42, 185), von Cyclopterin (Syst. No. 4833) (KO., KU., *H.* 31, 187), von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyprinin (Syst. No. 4833) (KO., DA., *H.* 40, 567), von Salmin (Syst. No. 4833) (KO., KU., *H.* 31, 181; KO., DA., *H.* 41, 413; TAYLOR, *C.* 1909 I, 1416) [das so entstehende Arginin

bildet im Verhältnis zum hydrolysierten Salmin 87,4% (Ko., DA.), 91,73% (T.), von Scombrin (Syst. No. 4833) (Ko., DA., H. 44, 345; Ko., Pr., H. 49, 310), von Sturin (Syst. No. 4833) (Ko., H. 22, 184; Ko., Ku., H. 31, 184), von Chondromucoid (Syst. No. 4835) (MAYEDA, H. 58, 485), von Glutin (Leim, Gelatine) (Syst. No. 4836) (HEDIN, H. 21, 161; Ko., Ku., H. 31, 204; HART, H. 33, 358; HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 149, 42) und Desaminoglutin (Syst. No. 4836) (SKRAUP, M. 27, 660; 28, 455), von Elastin (Syst. No. 4837) (Ko., Ku., H. 25, 551), von Gorgonin (Cornein) (Syst. No. 4837) (HENZE, H. 38, 66), von Keratin aus Hornsubstanz (Syst. No. 4837) (HEDIN, H. 21, 160; ABD., VOITINOVICI, H. 52, 366) und aus Ringelnattereiern (Syst. No. 4837) (GALIMARD, C. 1905 II, 58), von Roßhaaren (ARGIRIS, H. 54, 92), von Neurokeratin (Syst. No. 4837) (ARGIRIS, H. 54, 91), von Koilin (Syst. No. 4837) (v. KNAFFL-LENZ, H. 52, 472), von Seidenfibroin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, H. 35, 223; SUZUKI, YOSHIMURA, INOUE, C. 1909 II, 631), von Seidenleim (Sericin) (Syst. No. 4837) (E. F., Sk.), von Spongin (Syst. No. 4837) (Ko., Ku., H. 31, 205), von Oxyhämoglobin aus Pferdeblut (Syst. No. 4840) (ABD., H. 37, 490), von Globin (Syst. No. 4840) (LAWROW, B. 34, 102), von Globinokrytin (Syst. No. 4840) (KIRBACH, H. 50, 144, 161), von Nucleoproteiden (Syst. No. 4842) aus der Leber (WOHLGEMUTH, H. 44, 532), aus der Milz (LEVENE, MANDEL, Bio. Z. 5, 43; C. 1907 II, 923), aus der Milchdrüse (MANDEL, Bio. Z. 23, 249), von Casein (Syst. No. 4845) (OSBORNE, LEAVENWORTH, BRAUTLECHT, Amer. Journ. Physiology 23, 194), von Chlorcasein (Syst. No. 4845) (PANZER, H. 33, 144), von Desaminocasein (Syst. No. 4845) (SKRAUP, HÖRNES, M. 27, 646), von Vitellin aus Hühnerei (Syst. No. 4846) (LEVENE, ALSBERG, C. 1906 II, 1343; HUGOUNENQ, C. r. 142, 174; A. ch. [8] 8, 120; OSB., LEAV., Br.), von amyloider Substanz aus degenerierter Leber (Syst. No. 4847) oder Milz (MAYEDA, H. 58, 476, 483; vgl. NEUBERG, C. 1904 II, 1576), von Pseudomucin (Syst. No. 4847) (OTORI, H. 42, 457; 43, 80), von Clupeovin (Syst. No. 4848) (HUGOUNENQ, C. r. 138, 1063; 143, 693), von Ranovin (Syst. No. 4848) (GALIMARD, C. r. 138, 1354). — d-Arginin entsteht ferner aus den Eiweißkörpern des Samens von Croton Tiglium L. durch Einw. eines darin enthaltenen proteolytischen Enzyms tryptischer Natur (SCURTI, PARROZZANI, G. 37 I, 500). Bei der Selbstgärung der Hefe (KUTSCHER, H. 32, 72). Bei der Verdauung des Fibrins (Syst. No. 4828) durch Trypsin (Ku., H. 25, 200) oder Papayotin (EMMERLING, B. 35, 697; Ku., LOHMANN, H. 46, 385), sowie durch Einw. des Bacillus fluorescens liquefaciens (E., REISER, B. 35, 701). Aus Protaminen (Syst. No. 4833) durch Einw. von Trypsin (Ko., H. 25, 190). Aus Clupein (Syst. No. 4833) bei der Hydrolyse durch ein Extrakt der Darmschleimhaut des Hundes (Ko., DAKIN, H. 42, 186). Aus Casein (Syst. No. 4845) durch Verdauung mit Pepsin oder Trypsin (BISSEGER, STEGMANN, H. 58, 147). — Über weitere Bildungen aus Eiweißstoffen vgl. ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 620—623.

Synthetisch wird d-Arginin erhalten aus d-Ornithin und Cyanamid in wäßr. Lösung in Gegenwart von etwas Ba(OH)<sub>2</sub> (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, B. 32, 3191; H. 34, 134).

**Darstellung, Abscheidung, Nachweis, Bestimmung.** Darstellung von d-Arginin aus Edestin: E. FISCHER, SUZUKI, B. 38, 4187; RIESSER, H. 49, 211; aus etiolierten Keimpflanzen von Lupinus luteus: SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 35, 314; aus Heringstestikeln: GULEWITSCH, H. 27, 180. Fällung von Arginin in Gemeinschaft mit anderen Basen durch Phosphorwolframsäure und weitere Behandlung des Niederschlags vgl. außerdem: HEDIN, H. 20, 187; 21, 155 Anm. 2; SCHULZE, L. V. St. 59, 344; H. 47, 509. Trennung von Arginin + Histidin (Syst. No. 3776) vom Lysin (S. 435) durch Fällung mit Silbernitrat (bezw. -sulfat) und Baryt: KOSSEL, H. 25, 177; WEISS, H. 52, 110. Trennung des Arginins vom Histidin: 1. durch Versetzen mit überschüssigem Silbernitrat und fraktionierte Fällung mit Baryt: Ko., Ku., H. 31, 171; W., H. 52, 111; 2. durch Fällung des Histidins mit Quecksilbersulfat in schwefelsaurer Lösung: Ko., PATTEN, H. 38, 40. Trennung von Arginin + Lysin vom Histidin durch Fällung des letzteren mit Quecksilberchlorid in Gegenwart von Kohlendioxyd: Ko., H. 25, 176. Trennung des Arginins vom Lysin durch Fällung mit Silbernitrat und Baryt: Ko., H. 25, 177. — Für Isolierung, Nachweis und Bestimmung des Arginins eignen sich am besten das Mononitrat  $C_6H_{14}O_4N_4 + HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (SCHULZE, STEIGER, B. 19, 1177; H. 11, 45; Ko., Ku., H. 31, 174), das Arginin-Cuprinitrat-Doppelsalz (SCH., St.; vgl. RIESSER, H. 49, 214), das basische (H., H. 21, 167) oder das saure (Gu., H. 27, 181) Arginin-Silbernitrat-Doppelsalz (vgl. dazu R., H. 49, 214) und das Pikrolonat (STRUDEL, H. 37, 219; 44, 157; WEISS, H. 52, 113) bzw. das Pikrat (R., H. 49, 215). Zur quantitativen Bestimmung ist auch eine Kjeldahl-Bestimmung im Sulfat geeignet (Ko., Ku., H. 31, 173, 174; W., H. 52, 113, 114). Bestimmung von Arginin in Proteinstoffen oder in Organen durch Oxydation zu Guanidin mittels Calciumpermanganats und Wägung des Guanidiniumpikrats oder Stickstoffbestimmung im Guanidin nach KJELDAHL: ORGELMEISTER, B. Ph. P. 7, 23. — Über Darst., Reinigung und Bestimmung des Arginins vgl. ferner ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 624 und Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin, Wien 1910], S. 498, 502, 506, 518.

**Physikalische Eigenschaften, chemisches Verhalten.** Rosettenartig gruppierte Tafeln und dünne Prismen. Zersetzt sich bei 207—207,5° (korr.) (GULEWITSCH, H. 27, 184). Leicht

löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (Gu.). Wird eine wäßr. 9,579%ige Lösung von salzsaurem d-Arginin mit so viel Barythydrat versetzt, daß nach Verbindung desselben mit der Salzsäure des gelösten Salzes noch  $\frac{3}{4}$  Mol.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  übrig bleiben, so beträgt für das freie d-Arginin  $[\alpha]_D^{25} = +11,37^\circ$  (Gu.). Drehung der Salze s. unten bei diesen. Versuche zur Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation als Base und als Säure: KANITZ, *H.* 47, 494. Arginin zieht begierig Kohlendioxyd aus der Luft an (SCHULZE, STEIGER, *H.* 11, 47; Gu., *H.* 27, 184). Salzbildung mit Farbstoffsäuren: SUIDA, *H.* 50, 182. — d-Arginin wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure racemisiert (KUTSCHER, *H.* 32, 478; RIESSER, *H.* 49, 222). Gibt bei der Oxydation mit Bariumpermanganat Guanidin (BÉNECH, Ku., *H.* 32, 278),  $\gamma$ -Guanidino-buttersäure und Bernsteinsäure (Ku., *H.* 32, 413). Wird durch Natronlauge oder Barytwasser in d-Ornithin und Harnstoff zersetzt (E. SCHULZE, LIKIERNIK, *B.* 24, 2702; SCH., WINTERSTEIN, *B.* 30, 2879; *H.* 26, 2; 34, 143; SÖRENSEN, ANDERSEN, *C.* 1908 II, 680; *H.* 56, 244; KOSSEL, WEISS, *H.* 59, 497); die gleiche Spaltung bewirkt Arginase (KOSSEL, DAKIN, *H.* 41, 321; 42, 181). Salpetrige Säure entwickelt mit Arginin Stickstoff (SCH., STEIGER, *H.* 11, 59). Bindung von Kohlendioxyd durch Arginin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* 54, 432. — Übergang des Arginins in Harnstoff innerhalb des Tierorganismus: THOMPSON, *C.* 1905 I, 892; II, 1810. Über physiologisch-chemisches Verhalten s. ferner ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 625. — Nachweis und Bestimmung s. S. 422.

Salze des d-Arginins.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + \text{HCl}$ . Monokline (HAUSHOFER, *H.* 11, 53) tafelförmige Krystalle. Leicht löslich in Wasser (E. SCHULZE, STEIGER, *H.* 11, 52).  $[\alpha]_D^{25} = +11,45^\circ$  (in Wasser;  $c = 8$ ) (SCH., St.; SCH., *H.* 29, 329);  $[\alpha]_D^{25} = +10,70^\circ$  (in Wasser;  $p = 9,303$ ) (GULEWITSCH, *H.* 27, 187, 368). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Tafelförmige rhomboederähnliche Krystalle (HEDIN, *H.* 21, 156). Das entwässerte Salz sintert bei  $208^\circ$  stark zusammen und schmilzt (unter Zers.) einige Grade höher (GULEWITSCH, *H.* 27, 186). Sehr leicht löslich in Wasser (HE., *H.* 21, 156; Gu.), leichter in kaltem als in heißem 85%-igem Alkohol (Übergang in das krystallwasserfreie Salz ?) (Gu.). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + \text{HNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Sehr feine Nadeln aus Wasser oder aus Wasser + Alkohol + Äther.  $F: 128^\circ$  (RIESSER, *H.* 49, 217). Stark hygroskopisch (R.). Löslich in ca. 2 Tln. Wasser von  $16^\circ$  (HE., *H.* 21, 156). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem 85%-igen Alkohol (Gu.); schwer löslich in starkem Alkohol (SCH., St.).  $[\alpha]_D^{25} = +9,95^\circ$  (in Wasser;  $c = 10$ ) (SCH., St.; SCH.);  $[\alpha]_D^{25} = +9,31^\circ$  (in Wasser;  $p = 9,863$ ) (Gu., *H.* 27, 190, 368). Eignet sich zum Nachweis und zur Bestimmung von d-Arginin (KOSSEL, KUTSCHER, *H.* 31, 174; R.). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + 2\text{HNO}_3$ . Farblose Nadeln oder warzenförmige Drusen oder mikroskopische Täfelchen.  $F: 144,5-145^\circ$  (Zers.) (Gu.).  $150^\circ$  (R.). —  $3\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 24\text{WO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Sehr kleine Prismen (aus Wasser). Löslichkeit in Wasser und in verd. Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Bedingungen zur Fällung aus diesen Lösungen: Gu. — Carbonat. Unendlich strahligh-krystallinische Masse (R.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + \text{CuSO}_4 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Hellblaue Nadeln.  $F: \text{ca. } 110^\circ$  (Gu.). Verliert fast das ganze Krystallwasser bei  $150^\circ$  (SCH., St.). Das entwässerte Salz zersetzt sich bei  $235-238^\circ$  (Gu.). Nicht ganz leicht löslich in kaltem Wasser (SCH., St.). —  $2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3$  oder  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Gu.; vgl. SCH., *H.* 29, 331; SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* 56, 244; *C.* 1908 II, 680). Sehr kleine, dunkelblaue, monokline (HAUSHOFER, *H.* 11, 51) Nadelchen (aus Wasser). Verliert den größten Teil des Krystallwassers über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (HE., *H.* 20, 191; Gu.). Schmilzt krystallwasserhaltig bei  $113^\circ$ , entwässert bei  $232-234^\circ$  (unter Zers.) (Gu.; R.). 1 Tl. löst sich bei  $13^\circ$  in 95,5 Tln. Wasser (Gu.). Geeignet für Nachweis und Bestimmung von d-Arginin (R.). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + \text{AgNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Aggregate von Prismen. Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$  (HE., *H.* 20, 188). Zersetzt sich bei  $164^\circ$  (Gu.). Löslich bei  $16^\circ$  in 81 (HE., *H.* 21, 156), bei  $16^\circ$  bis  $16,5^\circ$  in 88,7 (Gu.) Tln. Wasser; in heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, unlöslich in Alkohol und Äther (HE., *H.* 20, 188; Gu.). Zur Isolierung von d-Arginin geeignet (HE., *H.* 21, 167; vgl. Gu.; R.). —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 + \text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$ . Lange feine Nadeln.  $F: 184^\circ$  (Zers.) (SCHEERMESSE, *H.* 41, 89),  $183^\circ$  (R.). Löst sich bei  $15,5-16^\circ$  in 7,27 Tln. Wasser (Gu.); unlöslich in Alkohol und Äther (HE., *H.* 20, 191).  $[\alpha]_D^{25} = +5,80^\circ$  (in wäßr. Lösung;  $p = 8,112$ ) (Gu.),  $+6,30^\circ$  ( $c = 1,339$ ) (SCHER.). Eignet sich zur Reindarstellung des d-Arginins (Gu.; R.). — d-Arginin-Quecksilberchlorid.  $F: 186-189^\circ$  (Gu.).

Dibenzoyl-d-arginin  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . B. Durch Schütteln von salpetersaurem d-Arginin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Gu., *H.* 27, 209). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser).  $F: 217-218^\circ$ . Löslich in 750 Tln. kochendem Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol.

$\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-derivat des d-Arginins  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{S} = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ . B. Aus d-Arginin,  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-chlorid und Natronlauge (RIESSER, *H.* 49, 220). — Weißes Krystallpulver (aus verd. Alkohol).  $F: 87-88^\circ$ .

[d-Arginin]-methylester  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Man behandelt salpetersaures Arginin in methylalkoh. Lösung mit HCl



und zerlegt das entstehende Hydrochlorid des Methylesters mit Natriummethylat (E. FISCHER, SUZUKI, C. 1905 I, 355). — Zur Darst. vgl. F., S., B. 38, 4187. — Sirup. — Gibt beim Stehen ein Prod., das ein gegen  $218^\circ$  unter Zers. schmelzendes Pikrat und ein bei  $189^\circ$  unter Zers. schmelzendes Nitrat liefert (F., S., B. 38, 4189). —  $C_7H_{15}O_4N_4 + 2 HCl$ . Farblose Nadeln oder Prismen (aus wenig Alkohol + Äther). F:  $195^\circ$  (korr.) (unter Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Äthylalkohol und Methylalkohol, sonst schwer löslich.

[d-Arginin]-N-carbonsäure  $C_7H_{14}O_4N_4 = H_2N \cdot C(=NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2H) \cdot CO_2H$ . B. Das Calciumsalz entsteht aus Arginin und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkmilch (SIEGFRIED, H. 46, 409). —  $CaC_7H_{14}O_4N_4 + \frac{1}{2} H_2O$ .

l-Arginin s. u., dl-Arginin s. u.

b) l-Ornithin  $C_6H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

In saurer Lösung linksdrehende  $\alpha$ -Amino- $\delta$ -guanidino-n-valeriansäure, l-Arginin  $C_6H_{14}O_4N_4 = H_2N \cdot C(=NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einwirkung von Leberpreßsaft (Arginase) auf kohlensaures d-Arginin in Wasser bei  $37^\circ$  bleibt das l-Arginin bestehen, während das d-Arginin in d-Ornithin und Harnstoff gespalten wird (RIESSER, H. 49, 232). —  $C_6H_{14}O_4N_4 + HNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. F:  $126^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-16,65^\circ$  ( $c = 1,0514$ ; in Wasser in Gegenwart von 3 Mol.-Gew. übersättigter  $HNO_3$ ). —  $C_6H_{14}O_4N_4 + 2 HNO_3$ . Krystalle. F:  $151^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. —  $2 C_6H_{14}O_4N_4 + Cu(NO_3)_2 + 3 H_2O$ . Krystalle. Wird bei  $112^\circ$  wasserfrei, ohne zu schmelzen. F:  $234^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $C_6H_{14}O_4N_4 + HNO_3 + AgNO_3$ . Nadeln. F:  $183^\circ$  (Zers.). Schwärzt sich am Licht.

$\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-derivat des l-Arginins  $C_{16}H_{20}O_4N_4S = C_6H_{13}O_3N_2 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus l-Arginin,  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-chlorid und Natronlauge (RIESSER, H. 49, 236). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei  $82-83^\circ$  zu einer zähen Flüssigkeit.

d-Arginin s. S. 420, dl-Arginin s. u.

c) Inaktive  $\alpha,\delta$ -Diamino-valeriansäure, dl-Ornithin  $C_6H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch 12-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Brom- $\delta$ -phthalimido-n-valeriansäure mit bei  $0^\circ$  gesättigtem wäBr. Ammoniak auf  $50-55^\circ$ , Verdampfen der Lösung und 12-stdg. Erhitzen des Rückstandes mit konz. Salzsäure auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, B. 34, 462). Die Monobenzoylverbindung  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  entsteht aus  $\alpha$ -Brom- $\delta$ -benzoylamino-n-valeriansäure und gesättigtem wäBr. Ammoniak durch 3-tägige Einw. bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, ZEMPLEN, B. 42, 1025); man verseift die Benzoylverbindung durch Kochen mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler (E. F., Z., B. 42, 4886). Man kondensiert Natrium-Phthalimidomalonsäurediäthylester mit  $[\gamma$ -Brompropyl]-phthalimid, verseift das Produkt mit NaOH und zersetzt das erhaltene Natriumsalz der Säure  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  mit Salzsäure auf dem Wasserbade (SÖRENSEN, C. 1903 II, 35; H. 44, 450). Aus 3-Amino-2-oxopiperidin mit 20%iger Salzsäure bei  $100^\circ$  (E. F., Z., B. 42, 4888). Beim Erhitzen von schwefelsaurem d-Arginin mit ca. 50%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf  $160-180^\circ$  in geringer Menge, neben dl-Arginin und anderen Produkten (RIESSER, H. 49, 222, 240). Bei der Fäulnis des d-Arginins (ACKERMANN, H. 56, 309). Aus schwefelsaurem Clupein (Syst. No. 4833) nach 20-tägigem Stehen mit Barythydrat in Wasser bei  $40^\circ$  (KOSSEL, WEISS, H. 59, 497; vgl. auch H. 60, 311). Bei längerer Einw. von Baryt auf d-Ornithin (SÖRENSEN, ANDERSEN, H. 56, 249). —  $C_6H_{13}O_3N_2 + HCl$ . Nadelchen. F:  $215^\circ$  (WEISS, H. 59, 500). —  $2 C_6H_{13}O_3N_2 + H_2SO_4$ . Krystalle. F:  $213^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther. 100 Tle. 60-volumprozentiger Alkohol lösen ca.  $2\frac{1}{2}$  Tle. (Ko., W., H. 59, 497). —  $C_6H_{13}O_3N_2 + HNO_3$ . Nadeln. F:  $183^\circ$  (W.). — Acetat  $C_6H_{13}O_3N_2 + C_2H_3O_2$ . Blättchen (aus Wasser). F:  $163-164^\circ$  (W.). — Oxalat  $2 C_6H_{13}O_3N_2 + C_2H_2O_4$ . Tafeln. F:  $218^\circ$  (W.). — Pikrate s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $2 C_6H_{13}O_3N_2 + CuSO_4 + H_2O$ . Krystallinische Masse. F:  $204-205^\circ$  (unter Zers.) (W.). —  $2 C_6H_{13}O_3N_2 + Cu(NO_3)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ . Tiefblaue Krystalle (aus Wasser). Sintert bei  $160^\circ$ , schmilzt bei  $167-168^\circ$  (W.). —  $C_6H_{13}O_3N_2 + HNO_3 + AgNO_3$ . Weiße Nadeln. Zersetzt sich bei  $130^\circ$ , schmilzt unscharf bei  $175^\circ$  (W.). —  $C_6H_{13}O_3N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3 + H_2O$ . Dunkelorangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei  $173-175^\circ$  unter Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich (ACKERMANN, H. 56, 309). —  $C_6H_{13}O_3N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle (ACK., H. 56, 310; Ko., W., H. 60, 316).

Eine Diamino-n-valeriansäure, die vielleicht mit Ornithin identisch ist, s. S. 425.

Inaktive  $\alpha$ -Amino- $\delta$ -guanidino-n-valeriansäure, dl-Arginin  $C_6H_{14}O_4N_4 = H_2N \cdot C(=NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Findet sich neben d-Arginin (S. 420) unter den Produkten der tryptischen Verdauung von Fibrin (Syst. No. 4828) (KUTSCHER, H. 28, 90;

**32, 476).** Entsteht aus d-Arginin durch Erhitzen mit der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden oder durch Erhitzen des entwässerten Mononitrats auf 210–220° (15–20 Minuten) (Kv., H. 32, 478). Beim Erhitzen von schwefelsaurem d-Arginin mit ca. 50%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 160–180° (RIESSER, H. 49, 222). — Das Carbonat des dl-Arginins gibt bei der Einw. von Leberpreßsaft (Arginase) l-Arginin, d-Ornithin und Harnstoff (R., H. 49, 232). —  $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3$ . Vierseitige Säulen oder Tafeln. Krystallisiert wasserfrei (Kv., H. 28, 90, 91). Sintert bei 206°, schmilzt vollständig unter Zers. bei 211° (Kv., H. 28, 91), 217° (R.), 218° (unkorr.) (KOSSEL, WEISS, H. 59, 495). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 5,8 Tle. (Kv., H. 28, 90), bei 12° 4,6 Tle. (Kv., H. 32, 478). Durch Schmelzpunkt und Löslichkeit von den aktiven Formen sehr verschieden; zu Nachweis und Trennung geeignet (R.). —  $C_6H_{14}O_2N_4 + 2HNO_3$ . Krystalle. F: 151°. Sehr leicht löslich in Wasser (R.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. —  $2C_6H_{14}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$ . Blaue Krystalle. Verliert das Wasser im Vakuum über  $H_2SO_4$ . F: 228°. Leicht löslich in Wasser (SCHENK, H. 43, 73). —  $2C_6H_{14}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ . Blaue Krystalle. F: 228–229°. Schwer löslich in Wasser (R.). —  $2C_6H_{14}O_2N_4 + AgNO_3 + 2HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. F: 170–172° (Zers.) (R.).

$\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-derivat des dl-Arginins  $C_{16}H_{20}O_4N_4S = C_6H_{13}O_2N_4 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_7$ . Krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Der Schmelzpunkt wurde unscharf zwischen 82° und 120° wechselnd gefunden. Sehr leicht löslich in Alkohol (RIESSER, H. 49, 227).

**4.5-Diamino-pentansäure,  $\gamma,\delta$ -Diamino-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma,\delta$ -Diamino-n-valeriansäure**  $C_5H_{12}O_2N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man reduziert das Prod. der Einw. von  $N_2O_4$  auf Allylessigsäure mit Zinn und Salzsäure (JEGOROW, Z. 35, 969; C. 1904 I, 259). —  $C_5H_{12}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln.

$\gamma,\delta$ -Diamino-n-valeriansäure-äthylester  $C_7H_{16}O_2N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man reduziert das Produkt der Einw. von  $N_2O_4$  auf Allylessigsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure (JEGOROW, Z. 35, 968; C. 1904 I, 259). —  $C_7H_{16}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln.

**x,x-Diamino-pentansäure, x,x-Diamino-butan- $\alpha$ -carbonsäure, x,x-Diamino-n-valeriansäure**  $C_5H_{12}O_2N_4 = (H_2N)_2C_2H_4 \cdot CO_2H$  [möglicherweise identisch mit dl-Ornithin (S. 424) (RIESSER, H. 49, 244)]. B. Bei 20-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Vinyl-acrylsäure mit bei 0° gesättigtem wäßr. Ammoniak auf 150° (E. FISCHER, RASKE, B. 38, 3608). — Dunkelgelber Sirup. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Äthylalkohol, leicht in Methylalkohol und Wasser; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (F., RA.). Gibt in salzsaurer Lösung keine Fällung mit Gold- und Platinsalzen (F., RA.). — Pikrate s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindung  $C_5H_8ON$ . B. Aus der x,x-Diamino-n-valeriansäure (s. o.) bei 2–3-stdg. Erhitzen auf 150° (E. FISCHER, RASKE, B. 38, 3610). — Farblose Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 51–53° (korr.). Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Benzol, Pyridin, löslich in Äther, sehr wenig löslich in kaltem Ligroin. — Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer. Wird durch Kochen mit Baryt in eine Verbindung vom Charakter der Aminosäuren verwandelt.

**2. Aminoderivate der 2-Methyl-butansäure-(1)**  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-2-methyl-butansäuren-(1),  $\beta$ -Amino-butan- $\beta$ -carbonsäuren,  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methyl-buttersäuren,  $\alpha$ -Amino-methyläthyllessigsäuren**  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ .

a) **Links-drehende  $\alpha$ -Amino-methyläthyllessigsäure, l- $\alpha$ -Amino-methyl-äthyllessigsäure**  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus der inaktiven Säure durch Vergärung mit Hefe unter Zusatz von Zucker (EHRlich, Bio. Z. 8, 459; C. 1908 I, 1632). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und 70%igem Alkohol.  $[\alpha]_D^{20} = -9,10^\circ$  (in wäßr. Lösung; c = 5),  $-6,11^\circ$  (in 20%iger Salzsäure; p = 3,67). — Wird beim Kochen in wäßr. oder alkoh. Lösung leicht, in salzsaurer Lösung nicht merklich racemisiert. — Das Kupfersalz ist leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol.

b) **Inaktive  $\alpha$ -Amino-methyläthyllessigsäure, dl- $\alpha$ -Amino-methyläthyllessigsäure**  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Behandlung von Methyl-äthylketon, verteilt in äther. Lösung (EHRlich, Bio. Z. 8, 458; C. 1908 I, 1632), mit Cyanwasserstoff und dann mit alkoh. Ammoniak (SLIMMER, B. 35, 406) oder direkt mit

Ammoniumcyanid (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* 39, 1184, 1189) und Verseifung des entstandenen  $\alpha$ -Amino-methyläthylelessigsäure-nitrils mit Salzsäure (S.; G., W.; E.). — Prismen (aus konz. wäbr. Lösung + Alkohol). Sublimiert gegen  $300^\circ$ ; schmilzt im geschlossenen Capillarröhrchen bei  $307,5^\circ$  (korr.) (S.). Löslich in 2,57 Tln. Wasser von  $20^\circ$ , in 15 Tln. siedendem Alkohol und in 170 Tln. Alkohol von  $15^\circ$  (S.). Die wäbr. Lösung schmeckt süßer als die des Glycins (S.). —  $Cu(C_6H_{10}O_4N)_2 + 2 H_2O$ . Dunkelblaue Krystalle, unter dem Mikroskop sternförmige Drusen von schmalen Prismen und sechseckigen Blättchen (aus erkaltendem Wasser). Löslich in 4,32 Tln. Wasser bei  $18^\circ$ ; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (G., W.). —  $Cu(C_6H_{10}O_4N)_2 + 3 H_2O$ . Blaues Pulver (aus Alkohol + Äther); Blättchen (aus verdunstendem Wasser oder Alkohol). Wird bei  $110^\circ$  wasserfrei. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). —  $Ni(C_6H_{10}O_4N)_2$ . Hellblaue Nadeln, unter dem Mikroskop Platten. Ziemlich leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser (G., W.).

$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methyl-buttersäure-äthylester,  $\alpha$ -Amino-methyläthylelessigsäure-äthylester  $C_7H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{20}$ :  $65-66^\circ$  (SLIMMER, *B.* 35, 407). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$\alpha$ -Dimethylamino- $\alpha$ -methyl-buttersäure-nitril,  $\alpha$ -Dimethylamino-methyläthylelessigsäure-nitril  $C_7H_{11}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[N(CH_3)_2] \cdot CN$ . *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin auf  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-buttersäure-nitril (HENRY, *C.* 1899 I, 194). —  $Kp_{765}$ :  $171^\circ$ .

$\alpha$ -[Chloracetyl-amino]- $\alpha$ -methyl-buttersäure,  $\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-methyl-äthylelessigsäure  $C_7H_{11}O_2NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Amino-methyläthylelessigsäure und Chloracetylchlorid in Normalnatronlauge (ROSENMUND, *B.* 42, 4474). — Nadeln (aus Wasser). *F.*:  $162^\circ$ . — Gibt mit wäbr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp.  $\alpha$ -[Glycyl-amino]-methyläthylelessigsäure. Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen Ester, aus dem beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $105^\circ$  3.6-Dioxo-2-methyl-2-äthyl-piperazin entsteht.

$\alpha$ -[Glycyl-amino]- $\alpha$ -methyl-buttersäure,  $\alpha$ -[Glycyl-amino]-methyläthylelessigsäure  $C_7H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-methyläthylelessigsäure beim Stehen mit wäbr. Ammoniak (ROSENMUND, *B.* 42, 4474). — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). *F.*:  $245^\circ$  (Braunfärbung). — Gibt bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen Ester, der beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Ammoniak bei  $0^\circ$  3.6-Dioxo-2-methyl-2-äthyl-piperazin liefert.

### 3. Aminoderivate der 2-Methyl-butansäure-(4) $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-2-methyl-butansäure-(4),  $\beta$ -Amino- $\beta$ -methyl-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Amino-isovaleriansäure  $C_6H_{11}O_2N = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure und anderen Produkten bei der Oxydation von schwefelsaurem Diacetamin mit Chromsäuremischung (HEINTZ, *A.* 198, 46, 51, 54). Durch Reduktion von  $\beta$ -Nitro-isovaleriansäure mit  $Sn + HCl$  (BREDT, *B.* 15, 2320). — *Darst.* Man erhitzt 50 g  $\beta$ -Dimethyl-acrylsäure 18 Stdn. mit 500 g wäbr. Ammoniak (*D.*: 0,892) auf  $150^\circ$ , kocht die Lösung mit Baryt, fällt das Barium mit Schwefelsäure, entfärbt das Filtrat vom Bariumsulfat mit Tierkohle, dampft ein, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Äther; Ausbeute: 92% der Theorie (SLIMMER, *B.* 35, 408). — Wird durch Äther aus absol. Alkohol wasserfrei in mikroskopischen Nadelchen, aus wasserhaltigem Alkohol in ziemlich großen Krystallen mit  $1 H_2O$  gefällt, die bei  $105^\circ$  wasserfrei werden (H.). Die entwässerte Säure beginnt bei  $180^\circ$  zu sublimieren und schmilzt bei  $217^\circ$  (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — Schmeckt sehr schwach süß und hinterher etwas bitter (E. FISCHER, *B.* 35, 2662 Anm.). —  $Cu(C_6H_{10}O_4N)_2 + 2 H_2O$ . Blaue Krystalle. Monoklin prismatisch (LUEDECKE, *A.* 198, 53; *Z. Kr.* 6, 263; ARZRUNI, *B.* 15, 2321; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 394). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.). —  $AgC_6H_{10}O_4N$ . Körnige Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H.). —  $C_6H_{11}O_2N + HCl + H_2O$ . Nadeln. Schmilzt gegen  $120^\circ$  und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.). —  $2 AgC_6H_{10}O_4N + AgNO_3 + H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem (H.). —  $2 C_6H_{11}O_4N + 2 HCl + PtCl_4$ . Triklin pinakoidal (L., *A.* 198, 61; *Z. Kr.* 6, 265; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 393). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (H.).

$\beta$ -Amino-isovaleriansäure-äthylester  $C_7H_{11}O_2N = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{25}$ :  $75^\circ$ ;  $Kp_{765}$ :  $170^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,8165 (SLIMMER, *B.* 35, 409). — Hydrochlorid. Sehr hygroscopisch. *F.*:  $75^\circ$ .

Imino- $\alpha$ -isobuttersäure- $\beta$ -isovaleriansäure  $C_6H_{17}O_4N = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht als Hauptprodukt der Oxydation von 20 g Triacetamin



$\text{HN} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 3179) mit 35,2 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 20 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser (HEINTZ, A. 198, 69). — Krystallkörner. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Bildung von  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure (?). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, äußerst wenig löslich in Alkohol. Reagiert und schmeckt sauer. —  $\text{KC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{CuC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Schwarzblaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$ . Undeutlich krystallinisch. —  $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallkörner. —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. —  $\text{ZnC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$ . Tafeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in heißem Äther.

3-Amino-2-methyl-butansäuren-(4),  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl-propan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\alpha$ -Amino-isovaleriänsäuren, Valine  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

a) *Rechtsdrehende  $\alpha$ -Amino-isovaleriänsäure, d-Valin*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . V. d-Valin wurde 1856 von v. GORUP-BESANEZ (A. 98, 15; vgl. CLARK, FITTIG, A. 139, 200) in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen aufgefunden. Es findet sich in den etiolierten Keimlingen von *Lupinus luteus* L. (E. SCHULZE, BARBIERI, J. pr. [2] 27, 353; SCH., H. 30, 280, 285, 288), von *Lupinus angustifolius* L. (SCH., MERLIS, H. 22, 430; L. V. St. 48, 434) und von *Vicia sativa* L. (SCH., H. 17, 212; 30, 262; SCH., WINTERSTEIN, H. 45, 48). In den grünen und etiolierten Keimpflanzen von *Lupinus albus* L. (SCH., H. 20, 316; 22, 422, 427; 30, 274, 279; SCH., W., H. 45, 53). — B. d-Valin entsteht bei der Säurehydrolyse von vielen pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen, so von Legumelin aus Erbsen (Syst. No. 4811) (OSBORNE, HEYL, C. 1908 II, 1937), Leukosin aus Weizen (Syst. No. 4811) (OSB., CLAPP, C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81), Avenin aus Hafer (Syst. No. 4812) (ABDERHALDEN, HÄMÄLÄINEN, H. 52, 515), Amandin aus *Prunus Amygdalus* (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, C. 1908 I, 1188), Conglutin aus Lupinensamen (Syst. No. 4812) (ABD., HERRICK, H. 45, 480; WINTERSTEIN, PANTANELLI, H. 45, 67), Legumin aus Wicken (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, C. 1908 II, 1368), Vicilin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, C. 1908 II, 1937), Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, C. 1908 I, 50; Fr. 48, 628), Legumin (Phaseolin) aus weißen Bohnen (Syst. No. 4812) (ABD., BARKIN, H. 47, 354; OSB., CLAPP, Amer. Journ. Physiol. 18, 300, 307; C. 1908 I, 1187; Fr. 48, 108; vgl. ABD., VOITINOVICI, H. 52, 348), Vignin aus *Vigna sinensis* (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, C. 1908 II, 1188), Edestin aus Hanfsamen (Syst. No. 4812) (ABD., H. 40, 249), Edestin aus Baumwollensamen (Syst. No. 4812) (ABD., ROSTOSKI, H. 44, 270), Edestin aus Sonnenblumensamen (Syst. No. 4812) (ABD., REINBOLD, H. 44, 285), Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, C. 1907 II, 1799; Fr. 48, 622), krystallisiertem Globulin (Edestin) aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, C. 1908 I, 50; Fr. 49, 152; ABD., BERGHAUSEN, H. 49, 19), Glutenin aus Weizen (Syst. No. 4812a) (OSB., CLAPP, C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81), Zein (Syst. No. 4813) (OSB., CLAPP, C. 1908 I, 1188), Hordein (Syst. No. 4813) (KLEINSCHMITT, H. 54, 110; OSB., CLAPP, C. 1907 II, 1799; Fr. 47, 596), Weizengliadin (Syst. No. 4813) (ABD., SAMUELY, H. 44, 276; OSB., CLAPP, C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81), Eialbumin (Syst. No. 4825) (ADENSAMER, HOERNES, M. 26, 1225), Lactalbumin (Syst. No. 4827) (ABD., PRIEBRAM, H. 51, 409), Fibrin (Syst. No. 4828) (ABD., VOITINOVICI, H. 52, 373), Serumglobulin aus Pferdeblut (Syst. No. 4828) (ABD., H. 44, 43), Syntonin (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, H. 51, 407), Salmin (Syst. No. 4833) (KOSSEL, DAKIN, H. 40, 566; 41, 407; vgl. ABD., H. 41, 56), Clupein (Syst. No. 4833) (KOSSEL, H. 26, 590), Keratin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, DÖRFFINGHAUS, H. 36, 462; ABD., VOI., H. 52, 349), Elastin (Syst. No. 4837) (ABD., SCHITTENHELM, H. 41, 297), „Byssus“ (Syst. No. 4837) (ABD., H. 55, 237), krystallisiertem Oxyhämoglobin aus Hundeblut (Syst. No. 4840) (ABD., BAUMANN, H. 51, 397), Casein (Syst. No. 4845) (E. FISCHER, H. 33, 157), Vitellin aus Hühnerei (Syst. No. 4846) (OSBORNE, JONES, C. 1909 I, 1766; ABD., HUNTER, H. 48, 505; HUGOUNENQ, A. ch. [8] 8, 115). d-Valin entsteht bei der fermentativen Zersetzung von Clupein (Syst. No. 4833) durch Erepsin (KOSSEL, DAKIN, H. 41, 324). Bei der Autolyse von Pankreas und Leber (LEVENTE, H. 41, 395, 399). Über weitere Bildungen aus Eiweißstoffen vgl. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 533. — Gewinnung von d-Valin aus dl-Valin s. unter Darst.

*Darst.* Man löst 20 g Formyl-dl-valin (S. 431) mit 54,5 g Brucin in 600 ccm heißem Methylalkohol; beim Abkühlen scheidet sich das Brucinsalz des Formyl-l-valins ab, während das Brucinsalz des Formyl-d-valins in Lösung bleibt. Man dampft das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne, löst den Rückstand in 200 ccm Wasser, versetzt bei 0° mit einem

geringen Überschuß von n-Natronlauge, filtriert nach 15 Minuten das ausgeschiedene Brucin ab, extrahiert die Lösung zur Entfernung von noch in ihr enthaltenem Brucin je einmal mit Chloroform und mit Äther, dampft die mit n-Salzsäure nahezu neutralisierte Flüssigkeit bei höchstens  $40^\circ$  unter 10–15 mm Druck zur starken Krystallisation ein, kühlt ab, neutralisiert völlig, läßt zur Vervollständigung der Krystallisation von Formyl-d-valin 1 Stde. bei  $0^\circ$  stehen, wäscht die abgesaugten Krystalle mit wenig Wasser, zieht aus der im Vakuum zur Trockne eingedampften Mutterlauge den Rest des Formyl-d-valins mit lauwarmem Alkohol aus und reinigt die Formylverbindung durch rasches Lösen in 3–4 Tln. heißem Wasser und Abscheidung durch Abkühlen. Zur Hydrolyse kocht man die Formylverbindung 1 Stde. mit der 10-fachen Menge 10%iger Bromwasserstoffsäure; man löst das beim Eindampfen im Vakuum krystallisierende Hydrobromid des d-Valins in kaltem Alkohol, fällt d-Valin mit einem kleinen Überschuß von konz. wäbr. Ammoniak und wäscht zur völligen Entfernung des  $NH_4Br$  mit heißem Alkohol (E. FISCHER, B. 39, 2322). — Darst. aus 2–3 Wochen alten etiolierten, von den Cotyledonen befreiten Keimpflanzen von *Lupinus luteus* L. oder *Lupinus albus* L.: SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 35, 312; vgl. SCH., H. 22, 414, 417.

Blättchen (aus 10 Tln. heißem Wasser + viel absol. Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei  $315^\circ$  (korr.); sublimiert und zersetzt sich beim Erhitzen teilweise unter Wasserabgabe (E. FISCHER, B. 39, 2325). Ziemlich leicht löslich in Wasser (vgl. SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 35, 302; E. F., B. 39, 2326), wenig in starkem Alkohol (SCH., BARBIERI, J. pr. [2] 27, 353).  $[\alpha]_D^{20}$ : +6,42° (in Wasser; 0,3877 g in 8,0946 g Lösung), +28,8° (in 20%iger Salzsäure; 0,4022 g in 13,200 g Lösung) (E. F., B. 39, 2325). — d-Valin wird durch längeres Erhitzen mit Barytwasser auf  $180^\circ$  racemisiert (E. F., H. 33, 159; E. F., DÖRPINGHAUS, H. 36, 469). Behandelt man d-Valin mit Nitrosylbromid, koppelt das Chlorid der gebildeten  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure (1- $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure) in Natronlauge mit d-Valin und läßt auf das entstandene [1- $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-d-valin (s. u.) flüssiges Ammoniak einwirken, so erhält man [1-Valyl]-d-valin (E. FISCHER, SCHEIBLER, A. 363, 158, 159; vgl. E. F., SCH., B. 41, 890, 2892, 2898). — d-Valin schmeckt ganz schwach süß und gleichzeitig etwas bitter (E. F., B. 39, 2328).

$Cu(C_5H_9O_2N)_2$  (SCHULZE, H. 22, 423). Blaue Krystalle. Löslich in Wasser (SCH., BARBIERI, J. pr. [2] 27, 355). Löslich bei  $18^\circ$  in 52 Tln. Methylalkohol (SCH., WINTERSTEIN, H. 45, 40). —  $C_5H_{11}O_2N + HCl$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH., B.).

[d-Valyl]-glycin  $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-glycin und flüssigem Ammoniak bei  $25^\circ$  im geschlossenen Rohr (E. FISCHER, SCHEIBLER, A. 363, 163). — Wasserhaltige Prismen (aus verd. Alkohol + Äther). Verwittert an der Luft; wird im Vakuumexsiccator über  $P_2O_5$  wasserfrei. Sintert von  $245^\circ$  an unter Braunfärbung; schmilzt gegen  $272^\circ$  (korr.). Sehr leicht löslich in wenig Wasser enthaltendem Alkohol. Ist in wäbr. und in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure d-Valin und Glycin.

Dimethyl-[d-valin]-chlormethylat  $C_8H_{16}O_2NCl = (CH_3)_2NCl \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Bei der erschöpfenden Methylierung der Hydrolyseprodukte des Caseins (ENGELAND, B. 42, 2966). — Chlorosaurat  $C_8H_{16}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ .

Formyl-d-valin  $C_6H_{11}O_3N = OHC \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Spaltung von Formyl-dl-valin mittels Brucins (E. FISCHER, B. 39, 2322). Näheres s. bei Darst. von d-Valin (S. 427). — Besitzt denselben Schmelzpunkt und dieselben sonstigen Eigenschaften wie Formyl-l-valin (S. 429).  $[\alpha]_D^{20}$ : +13,07° (in absol. Alkohol; 0,6057 g in 5,3759 g Lösung).

Chloracetyl-d-valin  $C_8H_{15}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus d-Valin, Chloracetylchlorid und n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, SCHEIBLER, A. 363, 138). — Prismen (aus Wasser); fast rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol); gestreifte Platten (aus viel Äther + Petroläther). F:  $113 - 115^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Benzol und Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : +15,8° (in Alkohol; 0,5051 g in 5,0115 g Lösung).

[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-valin  $C_9H_{17}O_3NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus d-Valin, d- $\alpha$ -Brom-propionylchlorid und 2 n-Natronlauge (E. F., SCH., A. 363, 146). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei  $180^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : +20,8° (in Alkohol; 0,4210 g in 4,1131 g Lösung). — Liefert bei der Einw. von 25%igem Ammoniak [d-Alanyl]-d-valin (S. 429).

[1- $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-d-valin  $C_{10}H_{19}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus d-Valin, 1- $\alpha$ -Brom-isovalerylchlorid (erhalten durch Einw. von Thionylchlorid auf die aus d-Valin und Nitrosylbromid dargestellte 1- $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure) und

2 n-Natronlauge unter Kühlung (E. F., SCH., A. 363, 158; vgl. E. F., SCH., B. 41, 890, 2898). — Nadeln (aus verd. Alkohol); Krystalle (aus Chloroform oder Benzol oder Wasser). Sintert gegen 157°, schmilzt bei 163–165° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Äther, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : –22,6° (in absol. Alkohol; 0,2199 g in 2,3184 g Lösung). — Liefert bei der Einw. von flüssigem Ammoniak [l-Valyl]-d-valin (s. u.). — Die wäßr. Lösung schmeckt bitter.

[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-d-valin  $C_{11}H_{20}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus d-Valin, d- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid und 2 n-Natronlauge (E. F., SCH., A. 363, 152). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 150–151° (korr.). Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Essigester, Aceton, löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, sehr wenig löslich in heißem Wasser, nahezu unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : +24,2° (in absol. Alkohol; 0,4048 g in 4,0686 g Lösung). — Liefert bei der Einw. von 25%igem Ammoniak [l-Leucyl]-d-valin (S. 442). Schmeckt bitter.

Glycyl-d-valin  $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Chloracetyl-d-valin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. F., SCH., A. 363, 140). — Nadelchen (aus Alkohol + Wasser). Sintert von 239° ab, schmilzt gegen 254° (korr.). Löslich in ca. 2 Tln. kalten Wassers.  $[\alpha]_D^{20}$ : –19,6° (in Wasser; 0,3770 g in 3,7979 g Lösung), –10,5° (in n-Salzsäure; 0,2130 g in 2,1488 g Lösung), –6,9° (in n-Natronlauge; 0,2088 g in 2,2553 g Lösung). — Schmeckt fade. — Kupfersalz. Prismen. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Nadeln oder Prismen.

Glycyl-[d-valin]-methylester  $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Glycyl-d-valin in trockenem Methylalkohol (E. F., SCH., A. 363, 142). —  $C_8H_{16}O_3N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Methylalkohol + Äther + Petroläther). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, sehr wenig in Äther, Essigester und Benzol.

[d-Alanyl]-d-valin  $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-valin und 25%igem Ammoniak bei 25° (E. F., SCH., A. 363, 148). — Nadeln, Prismen oder dreieckige Platten (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 265° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol und verd. Alkohol, sehr wenig löslich in absol. Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ : –1,9° (in n-Salzsäure; 0,4012 g in 4,0643 g Lösung), –4,5° (in n-Natronlauge; 0,2183 g in 2,3017 g Lösung), –5,9° (in Wasser; 0,4422 g in 4,4512 g Lösung).

b) *Links-drehende  $\alpha$ -Amino-isovaleriansäure, l-Valin*  $C_6H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. l-Valin erhält man aus dl-Valin durch Vergärung mit Hefe unter Zusatz von Zucker (EHRICH, Bio. Z. 1, 28; C. 1906 II, 501, 1118; E. FISCHER, B. 39, 2326 Anm. 1). Über das Auftreten von linksdrehendem Valin bei der Fäulnis von dl-Valin vgl. NEUBERG, KARZAG, Bio. Z. 18, 435, 438. l-Valin entsteht durch Spaltung von Formyl-dl-valin mit Brucin und Hydrolyse des erhaltenen Formyl-l-valins mit 10%iger Bromwasserstoffsäure; analog wie bei der Darst. von d-Valin (S. 427) angegeben (E. F., B. 39, 2322). Aus d- $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure [rechtsdrehender  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure (Bd. II, S. 317)] mit wäßr. 25%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° oder mit flüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. F., SCHEIBLER, B. 41, 892; vgl. E. F., SCH., B. 41, 2891). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt, nach dem Trocknen bei 110° in geschlossener Capillare rasch erhitzt, bei 293° unter Schäumen (EHR.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 18,4 Tln. (EHR.), bei 25° in 17,1 Tln. Wasser (E. F.).  $[\alpha]_D^{20}$  in 20%iger Salzsäure: –29,04° (0,3875 g in 13,3123 g Lösung) (E. F.), –27,36° ( $p = 4,56$ ) (EHR.);  $[\alpha]_D^{20}$  in Wasser: –5,71° ( $p = 5,43$ ) (EHR.). — Gibt bei der Einw. von Nitrosylbromid (rechtsdrehende) d- $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure (E. F., SCH., B. 41, 890; vgl. E. F., SCH., B. 41, 2891). Liefert mit  $NaNO_2$  in verd. Schwefelsäure die in alkal. Lösung rechtsdrehende  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure (Bd. III, S. 328, No. 11 a) (E. F., SCH., B. 41, 2894, 2897). — l-Valin schmeckt ziemlich stark süß (E. F., B. 39, 2328).

[l-Valyl]-d-valin  $C_{10}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus [l- $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-d-valin (S. 428) und flüssigem Ammoniak bei 25° im geschlossenen Rohr (E. FISCHER, SCHEIBLER, A. 363, 159). — Wasserhaltige Nadeln; wird bei 95° unter 12–15 mm Druck über  $P_2O_5$  wasserfrei. Schmilzt wasserfrei nicht ganz konstant gegen 308° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ : –74,0° (in Wasser; 0,2141 g im Vakuum bei 20° getrocknete Substanz in 2,0771 g Lösung). — Gibt bei der Hydrolyse mit 10%iger Salzsäure dl-Valin. Liefert bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure einen Ester, aus dem bei der Einw. von methylalkoh. Ammoniak die (intramolekular-inaktive) trans-Form des 3.6-Dioxo-2.5-diisopropyl-piperazins (Syst. No. 3587) entsteht. — Hydrochlorid. Fast quadratische Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Formyl-l-valin  $C_6H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$ . B. Durch Spaltung von Formyl-dl-valin mittels Brucins, analog wie für Formyl-d-valin bei der Darst. von d-Valin S. 427 beschrieben (E. FISCHER, B. 39, 2322). — Prismen (aus heißem Wasser). Sintert bei

150° und ist bei 156° (korr.) geschmolzen. Zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Formyl-dl-valin (S. 431).  $[\alpha]_D^{20}$  in absol. Alkohol:  $-13,07^\circ$  (0,6003 g in 5,3726 g Lösung), in Wasser:  $+16,9^\circ$  (1,075 g in 22,579 g Lösung). — Leicht hydrolysierbar.

c) *Inaktive  $\alpha$ -Amino-isovaleriansäure, dl-Valin*  $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Chlor-isovaleriansäure und alkoh. Ammoniak bei 120° (SCHLEBUSCH, A. 141, 326). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure mit konz. wäsr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (CLARK, FITTIG, A. 139, 200; E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 105). Das Nitril entsteht neben anderen Produkten, wenn man die aus Isobutyraldehyd und Ammoniak erhaltliche Verbindung  $C_5H_9ON$  (Bd. I, S. 674) mit Cyanwasserstoff behandelt; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (D: 1,1) (LIPP, A. 205, 9, 18). — *Darst.* Man erhitzt 500 g  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure 8 Stdn. mit 1500 g bei 15° gesättigtem wäsr. Ammoniak und 500 g Ammoniumcarbonat im Autoklaven auf 100°, engt das Filtrat auf ein Drittel ein und kühlt ab, wobei der größte Teil des dl-Valins auskristallisiert; zur Gewinnung des Restes säuert man die Mutterlauge mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, kocht den Rückstand mit 1 Liter 80%igem Alkohol aus, der das salzsaure dl-Valin löst, und fällt durch Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung dl-Valin aus (SLIMMER, B. 35, 401). — Blättchen (aus Alkohol). Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (CL., FITT.); Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, J. pr. [2] 78, 240, 258. Schmilzt, im geschlossenen Capillarrohr rasch erhitzt, unter Zers. gegen 298° (korr.) (SL.). Löslich bei 15° in 11,7 Tln. (SL.), bei 25° in 14,1 Tln. Wasser (E. FISCHER, B. 39, 2326); fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther (CL., FITT.). — Gibt beim Schmelzen 3,6-Dioxo-2,5-diisopropyl-piperazin (Syst. No. 3587) (E. FISCH., SCHENKEL, A. 354, 20). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, Aceton,  $NH_3$  und  $CO_2$  (DAKIN, C. 1908 I, 1165). Bei der Einw. von berechneten Mengen Natriumhypochlorit in kalter wäsr. Lösung erhält man eine Lösung, welche beim Erwärmen Isobutyraldehyd liefert (LANGHELD, B. 42, 2368; D. R. P. 226 226; C. 1910 II, 1104). — dl-Valin gibt bei der Zers. durch Fäulnisbakterien Isovaleriansäure, Isobutylamin, Ameisensäure und Ammoniak; der zurückgewonnene Teil des Valins ist in salzsaure Lösung linksdrehend infolge eines Gehaltes an l-Valin (NEUBERG, KAROZAG, Bio. Z. 18, 435). Bei der Vergärung von dl-Valin mit Hefe unter Zusatz von Zucker wird d-Valin zerstört und l-Valin bleibt übrig (EHRlich, Bio. Z. 1, 28; C. 1906 II, 501, 1118). — dl-Valin schmeckt süß (SL.).

$Cu(C_5H_9O_2N)_2$ . Schuppen. Schwer löslich in heißem Wasser (CLARK, FITTIG, A. 139, 204); löslich in 3644 Tln. Methylalkohol bei 20°, im 9230 Tln. 96%igem Alkohol bei 21° (EHRlich, WENDEL, C. 1908 I, 1634). —  $AgC_5H_9O_2N$ . Kugelige Krystallaggregate. In heißem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich (CL., FITT.). —  $C_5H_{11}O_2N + HCl$ . Tafeln. F: 189° (korr.) (SLIMMER, B. 35, 401). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (CL., FITT.). —  $C_5H_{11}O_2N + HNO_3$ . Strahlig-krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (CL., FITT.).

dl-Valin-äthylester  $C_7H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dl-Valin durch Alkohol und Chlorwasserstoff (SLIMMER, B. 35, 401; KRAUSE, M. 29, 1121). —  $Kp_{760}$ : 82,5° (KR.);  $Kp_s$ : 63,5° (korr.);  $Kp_{760}$ : 174° (teilweise Zers.) (S.).  $D_4^{20}$ : 0,9617 (S.). Leicht löslich in Wasser (S.). — Geht beim Stehen bei gewöhnlicher Temp. oder bei 24-stdg. Erhitzen auf 180–190° teilweise in 3,6-Dioxo-2,5-diisopropyl-piperazin (Syst. No. 3587) über (KR.; vgl. S.). — d-Tartrat. Vgl. darüber SL.; KR. — Pikrat s. Syst. No. 523.

dl-Valin-amid  $C_5H_{11}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dl-Valin-äthylester und flüssigem Ammoniak (KÖNIGS, MYLO, B. 41, 4436). Das salzsaure Salz entsteht beim Auflösen von 3 g salzsaurem dl-Valin-nitril in 10 g rauchender Salzsäure (LIPP, A. 205, 14). — Prismen (aus Benzol). F: 78–80° (korr.); leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, heißem Benzol, sehr wenig in Äther, Ligroin; reagiert alkalisch (K., M.). — Gibt mit alkal. Kupferlösung eine violette Biuret-färbung (H. SCHIFF, A. 319, 303; K., M.). Liefert eine chromgelbe Kaliumnickelverbindung (H. SCH.). — Schmeckt bitter (K., M.). —  $C_5H_{11}ON_2 + HCl$ . Tafeln (aus Wasser). Monoklin domatisch (?) (HAUSHOFER, J. 1880, 809; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 394). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (LIPP). —  $C_5H_{11}ON_2 + HBr$ . Krystalle. Zersetzt sich gegen 200° unter partieller Schmelzung (H. SCH.). —  $2 C_5H_{11}ON_2 + 2 HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Prismen. Tetragonal (HAUSHOFER, J. 1880, 809; A. 205, 16; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 395). Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (LIPP).

dl-Valyl-glycin  $C_7H_{13}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-glycin und wäsr. Ammoniak bei 100° (E. FISCHER, SCHENKEL, A. 354, 14). — Prismen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei 251° (korr.) unter Zers. und Übergang in das Anhydrid. Löslich in 2–3 Tln. Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, Aceton, Benzol, Äther. Schwach sauer gegen Lackmus. — Kupfersalz. Prismen (aus Alkohol).

**Inakt. Valyl-alanin**  $A$   $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . **B.** Aus  $\alpha$ -Brom-isovaleryl]-alanin  $A$  (S. 395) und wäbr. 25%igem Ammoniak bei 100° (E. FISCHER, SOHNKE, A. 354, 18). — Rhombenähnliche Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 246° (korr.) unter Gasentwicklung und geht dabei zum Teil in das Anhydrid (Syst. No. 3587) über. Löslich in ca. 7–8 Tln. kaltem Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, Aceton, Äther und Benzol. Schwach sauer gegen Lackmus. — Kupfersalz. Blaue Prismen.

**dl-Valin-nitril**  $C_6H_{10}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CN$ . **B.** Aus der aus Isobutyraldehyd und Ammoniak erhältlichen Verbindung  $C_6H_{10}ON_2$  (Bd. I, S. 674) durch Behandlung mit 30%iger Cyanwasserstoffsäure, neben  $\alpha, \alpha'$ -Imino-diisovaleriansäure-dinitril (S. 432) und  $\alpha$ -Oxy-isovaleronitril, die durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther entfernt werden (LIPP, A. 205, 9). — Gelbliches Öl von eigentümlich scharfem Geruch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Die wäbr. Lösung reagiert alkalisch. — Sehr unbeständig; verliert fortwährend  $NH_3$  und geht in  $\alpha, \alpha'$ -Imino-diisovaleriansäure-dinitril über. Gibt beim Behandeln mit Salzsäure zunächst dl-Valin-amid und dann dl-Valin. —  $C_6H_{10}N_2 + HCl$ . Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, nicht in Äther. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. —  $2 C_6H_{10}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

**Inakt.  $\alpha$ -Methylamino-isovaleriansäure, Methyl-dl-valin**  $C_6H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . **B.** Aus  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure und wäbr. Methylaminlösung in der Wärme (DUVILLIER, A. ch. [5] 21, 434) oder bei Zimmertemperatur (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 187). — Pulver. Sublimiert teilweise unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol, unlöslich in Äther (D.). — Verhalten im Tierkörper: F. —  $C_6H_{11}O_2N + HCl$ . Sirup, der langsam krystallinisch erstarrt (D.). —  $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$ . Goldgelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (D.).

**Dimethyl-dl-valin-hydroxymethylat**  $C_8H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$ . **B.** Das Bromid entsteht in kleiner Menge neben  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure und viel Tetramethylammoniumbromid aus  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureester und Trimethylamin in Alkohol bei 90° (DUVILLIER, Bl. [3] 3, 507). Das Jodid entsteht in guter Ausbeute durch 10–18-stdg. Erhitzen von 1 Tl.  $\alpha$ -amino-isovaleriansäurem Zink mit 4 Tln. Methyljodid und 1 Tl. Zinkoxyd auf 100–110° und kurzes Kochen des gebildeten Esters mit Wasser (D., C. r. 110, 640). — Salze.  $C_8H_{13}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (D., C. r. 110, 641). —  $2 C_8H_{13}O_3N \cdot Cl + PtCl_4 + 2$  oder  $4 H_2O$ . Gelbe schiefe Prismen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (D., Bl. [3] 3, 507; C. r. 110, 641).

**Inakt.  $\alpha$ -Äthylamino-isovaleriansäure, Äthyl-dl-valin**  $C_7H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . **B.** Aus  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure und konz. wäbr. Äthylaminlösung, anfangs unter Kühlung, zum Schluß bei 100° (DUVILLIER, A. ch. [5] 21, 439). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Verflüchtigt sich bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. —  $Cu(C_7H_{13}O_2N)_2$  (bei 120°). Violette Krystallmasse. —  $C_7H_{13}O_2N + HCl$ . Undeutliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

**Inakt. Isobutyliden-N,N'-bis-[ $\alpha$ -amino-isovaleronitril], Inakt. Isobutyliden-bis-[valin-nitril]**  $C_{14}H_{28}N_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH[NH \cdot CH(CN) \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . **B.** Das salzsaure Salz erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit 2 Mol.-Gew. absol. Blausäure versetzte Lösung von Triisobutylidendiamin (Bd. I, S. 674) in absol. Äther bei 0° (LIPP, A. 211, 347). —  $C_{14}H_{28}N_4 + 2HCl$ . Krystallinisch. Unlöslich in Äther, leicht löslich in absol. Alkohol. Wird von kaltem Wasser sofort in Isobutyraldehyd und salzsaures dl-Valin-nitril zerlegt.

**Formyl-dl-valin**  $C_7H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$ . **B.** Aus dl-Valin bei dreimaligem Erhitzen mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge wasserfreier Ameisensäure (E. FISCHER, B. 39, 2322). — Rhombenähnliche Tafeln (aus Wasser). Sintert bei 137°, F: 140–145° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, schwer in Essigester, Äther, Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Löst sich mittels Brucins in seine optisch-aktiven Komponenten spalten. Schmeckt sauer.

**Inakt.  $\alpha$ -Ureido-isovaleriansäure, Carbaminyldl-valin, dl-Valin-N-carbonsäure-amid**  $C_8H_{13}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . **B.** Beim Kochen von  $\alpha$ -Amino-isovaleriansäure mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, B. 41, 2962). — Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 176° (im geschlossenen Capillarrohr). Löslich in 213 Tln. Wasser von 20°; löslich in Alkohol. —  $AgC_8H_{11}O_3N_2$ . Nadeln. — Quecksilbersalz. Nadeln.



**Inakt.  $\alpha$ -Guanidino-isovaleriansäure, Guanyl-di-valin**  $C_6H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH[NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Amino-isovaleriansäure, Cyanamid und etwas Ammoniak bei Zimmertemp. (DUVILLIER, *C. r.* 91, 172; *J.* 1880, 421). Aus  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure und wäbr. Guanidinlösung bei 60° (RAMSAY, *B.* 41, 4389). — Rechteckige Prismen (aus Wasser). Bräunt sich, rasch erhitzt, gegen 240° (korr.), sintert und schmilzt gegen 242° (korr.) (R.). Schwer löslich in Wasser (D.), sehr wenig in Alkohol (D.; R.) und Äther (R.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (R.). — Gibt beim Kochen mit verd.

Schwefelsäure die Verbindung  $(CH_3)_2CH \cdot CH \xrightarrow{CO} HN \cdot C(:NH) \cdot NH$  (Syst. No. 3587) (D.). — Sulfat.

Sechseckige Krystalle. Zersetzt sich gegen 178—180° (korr.) (R.). — Nitrat. Schiefe Prismen. Zersetzt sich gegen 172—176° (korr.) (R.).

**Carbäthoxy-di-valin-amid**  $C_8H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem dl-Valin-amid und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Soda (KÖNIGS, MYLO, *B.* 41, 4437). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

**Inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Imino-diisovaleriansäure-dinitril, Inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Imino-diisovaleronitril**  $C_{10}H_{17}N_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH(CN)]_2NH$ . *B.* Neben dl-Valin-nitril und  $\alpha$ -Oxy-isovaleronitril bei der Einw. von 30%iger Cyanwasserstoffsäure auf die aus Isobutyraldehyd und  $NH_3$  erhaltliche Verbindung  $C_{10}H_{19}ON_3$  (Bd. I, S. 674) (LIPP, *A.* 205, 9). Bei der freiwilligen Zers. von dl-Valin-nitril (L., *A.* 205, 14). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HAUSHOFFER, *J.* 1880, 809; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 395). F: 52°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. —  $C_{10}H_{17}N_3 + HCl$ . Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, wird davon hydrolytisch gespalten.

#### 4. Aminoderivat der Dimethylpropansäure $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CO_2H$ .

**Amino-dimethylpropansäure,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl-propan- $\beta$ -carbonsäure, Amino-trimethylessigsäure, Aminopivalinsäure**  $C_5H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Bromtrimethylessigsäure (Bd. II, S. 320) und bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr zunächst bei gewöhnlicher Temp. und dann bei 100° (KOH, SCHMIDT, *M.* 28, 1058). — Pulveriger Niederschlag (aus wäbr.-alkoh. Lösung durch Äther). Färbt sich gegen 200° braun, zersetzt sich bei 220°. Leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Kupfersalz. Sechseckige Tafeln.

**Dimethylamino-trimethylessigsäure-hydroxymethylat**  $C_5H_{11}O_3N = (CH_3)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Aminotrimethylessigsäure mit Methyljodid und wäbr.-methylalkoh. Kalilauge auf 60° (K., SCH., *M.* 28, 1061). — Salze. Chlorid. Krystallinische Masse. —  $C_5H_{11}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 195—201° (Zers.). — Chloroplatinat. Tafeln (aus Wasser). F: 223—225° (Zers.).

#### 5. Aminoderivat einer Säure $C_5H_{10}O_2$ von unbekannter Konstitution.

Über eine Aminovaleriansäure  $C_5H_{11}O_2N$ , welche durch Zers. von Albumin mit Barytwasser erhalten wurde, vgl. SCHÜTZENBERGER, *A. ch.* [5] 16, 353.

### 6. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_6H_{12}O_2$ .

#### 1. Aminoderivate der Hexansäure $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ .

##### *Monoamino-n-capronsäuren.*

**2-Amino-hexansäuren-(1),  $\alpha$ -Amino-pentan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\alpha$ -Amino-n-capronsäuren**  $C_6H_{13}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

a) **In salzsaurer Lösung rechtsdrehende  $\alpha$ -Amino-n-capronsäure, d- $\alpha$ -Amino-n-capronsäure**  $C_6H_{13}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen der Formyl-d- $\alpha$ -amino-capronsäure (S. 433) mit 10%iger Bromwasserstoffsäure (MARCO, *A.* 362, 336). Man zerlegt Benzoyl-dl- $\alpha$ -amino-n-capronsäure (Syst. No. 920) in Wasser mit Cinchonin in die aktiven Komponenten, entfernt das sich zunächst ausscheidende Cinchoninsalz der Benzoyl-l- $\alpha$ -amino-n-capronsäure, isoliert aus den Mutterlaugen des Salzes die Benzoyl-d- $\alpha$ -amino-capronsäure und kocht diese mit 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, HAGENBACH, *B.* 34, 3764, 3767). — Blättchen (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 23° 1,74 g (KUDIELKA,

**M. 29, 357).**  $[\alpha]_D^{25}$ : +23,14° (in 20%iger Salzsäure; 0,664 g in 14,7536 g Lösung) (M.). — Kupfersalz. 100 g Wasser lösen bei 23° 0,00492 g (K.).

**Formyl-d- $\alpha$ -amino-n-capronsäure**  $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$ . **B.** Man erwärmt eine alkoh. Lösung der Formyl-dl- $\alpha$ -amino-n-capronsäure (S. 434) mit Brucin, filtriert das beim Erkalten der Lösung zunächst sich ausscheidende Brucinsalz der Formyl-l-aminocapronsäure ab, dampft die Mutterlauge unter 15–20 mm Druck zur Trockne ein und zerlegt das zurückbleibende Brucinsalz mit Natronlauge (MARKO, A. 362, 335). — Nadeln (aus Wasser). F: 115–118,5° (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +17,45° (in absol. Alkohol; 1,500 g in 13,2266 g Lösung).

**b) In salzsaurer Lösung linksdrehende  $\alpha$ -Amino-n-capronsäure, l- $\alpha$ -Amino-n-capronsäure**  $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . **B.** Beim Kochen der Formyl-l- $\alpha$ -amino-capronsäure (s. u.) mit 10%iger Bromwasserstoffsäure (MARKO, A. 362, 336). Man zerlegt die Benzoyl-dl- $\alpha$ -amino-capronsäure in Wasser mit Cinchonin in die aktiven Komponenten und kocht die Benzoyl-l- $\alpha$ -amino-capronsäure mit 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, HAGENBACH, B. 34, 3764, 3765). Durch Einw. des Pilzes *Penicillium glaucum* auf dl- $\alpha$ -Amino-capronsäure (SCHULZE, LIKIERNIK, H. 17, 524, 528). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, im geschlossenen Capillarröhrchen gegen 296°; zersetzt sich im offenen Capillarröhrchen bei 260–270° (E. F., H.). 1 Tl. löst sich bei 18–19° in 60,3–63 Tln. Wasser (SCH., L.); 100 g Wasser lösen bei 23° 1,74 g (KUDIELKA, M. 29, 358).  $[\alpha]_D^{25}$ : –26,5° (in 20%iger Salzsäure; 0,508 g in 10 ccm Lösung) (SCH., L.);  $[\alpha]_D^{25}$ : –22,99° (in 20%iger Salzsäure; 0,6223 g in 13,6722 g Lösung) (M.). — Kupfersalz. 100 g Wasser lösen bei 23° 0,00377 g (K.).

**Formyl-l- $\alpha$ -amino-n-capronsäure**  $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$ . **B.** Man erwärmt eine alkoh. Lösung der Formyl-dl- $\alpha$ -amino-n-capronsäure (S. 434) mit Brucin und zerlegt das auskristallisierende Brucinsalz der Formyl-l- $\alpha$ -amino-capronsäure mit Natronlauge (MARKO, A. 362, 334). — Nadeln (aus Wasser). F: 115–118,5° (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$ : –17,53° (in absol. Alkohol; 1,338 g in 11,8635 g Lösung).

**c) Optisch aktive (?)  $\alpha$ -Amino-n-capronsäure**  $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . **B.** Eine  $\alpha$ -Amino-n-capronsäure scheint neben dem gewöhnlichen Leucin bei der Hydrolyse des Caseins sowie bei der Hydrolyse des Nackenbandes des Ochsens zu entstehen (HECKEL, M. 29, 15; SAMEC, M. 29, 58).

**d) 'Inaktive  $\alpha$ -Amino-n-capronsäure, dl- $\alpha$ -Amino-n-capronsäure**  $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . **B.** Aus  $\alpha$ -Brom-n-capronsäure und konz. wäßr. Ammoniak bei 120° (HÜTNER, Z. 1868, 616; J. pr. [2] 1, 6; SCHULZE, LIKIERNIK, H. 17, 528). — Fettglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt im offenen Capillarröhrchen bei 275° (korr.) (KUDIELKA, M. 29, 353), im zugeschmolzenen Capillarröhrchen je nach der Dauer des Erhitzens zwischen 300° und 308° (korr.) (K.). 1 Tl. löst sich bei 22° in 83 Tln. Wasser (SCH., L.), bei 23° in 86 Tln. Wasser (K.). — Wird durch *Penicillium glaucum* unter Hinterlassung der l- $\alpha$ -Amino-n-capronsäure gespalten (SCH., L.). Resorption im Tierkörper: FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 157.

$Cu(C_7H_{13}O_3N)_2$ . Lichtblaue Blättchen. 100 g Wasser lösen bei 23° 0,00351 g (K.).  $Co(C_7H_{13}O_3N)_2$ . Rote Blättchen. 100 g Wasser lösen bei 22° 0,0212 g (K.). —  $Ni(C_7H_{13}O_3N)_2$ . Grünlichblaue Blättchen. 100 g Wasser lösen bei 27° 0,02867 g (K.).  $C_7H_{13}O_3N + HNO_3$ . Nadeln (HÜTNER, J. pr. [2] 1, 12).

**$\alpha$ -Amino-n-capronsäure-äthylester**  $C_9H_{17}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . **B.** Aus  $\alpha$ -Amino-n-capronsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (E. FISCHER, B. 34, 450). — Öl.  $K_{p_{11}}$ : 90–91°.  $D_{20}^{25}$ : 0,9335. Pikrat s. bei Pikrinsäure Syst. No. 523.

**$\alpha$ -Methylamino-n-capronsäure**  $C_7H_{15}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . **B.** Aus  $\alpha$ -Brom-n-capronsäure und Methylamin (DUVILLIER, A. ch. [5] 29, 166; FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 174). — Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Alkohol). Verflüchtigt sich oberhalb 110° unter teilweiser Zers., ohne zu schmelzen; unlöslich in Äther; löst sich bei 11° in 9,8 Tln. Wasser und bei 13° in 43,7 Tln. 94%igem Alkohol (D.). Die wäßr. Lösung schmeckt bitter (D.). — Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung und beim Kochen einen gelblichbraunen Niederschlag (D.). Verhalten im Tierkörper: FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 175.

$Cu(C_7H_{15}O_3N)_2 + 2 H_2O$ . Blaue Blättchen. 1 Liter Wasser löst 8–10 g Salz. Löslich in Alkohol (D.).

$C_7H_{15}O_3N + HCl$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). —  $2 C_7H_{15}O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.).

$\alpha$ -Dimethylamino-n-capronsäure  $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-n-capronsäure und 3 Mol.-Gew. Dimethylaminlösung bei 100° im geschlossenen Rohr (DUVILLIER, *Bl.* [3] 18, 484). Aus  $\alpha$ -Brom-n-capronsäure und wäbr. 33%iger Dimethylaminlösung bei 40° (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 200). — Nadeln mit 2  $H_2O$ ; wird wasserfrei bei 110° (D.); Nadeln mit abgestumpften Ecken (aus Essigester) (F.). Schmilzt bei 161–162° und sublimiert bei höherem Erhitzen (F.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 98 Tle. der wasserhaltigen Säure (D.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in warmem Benzol, schwer in Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther (F.). — Verhalten im Tierkörper: F.  $Cu(C_8H_{15}O_2N)_2 + H_2O$ . Blaue Blättchen (D.; F.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 107 Tln. Wasser und in 2 Tln. Alkohol (D.).

$C_8H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen. Schmilzt beim Kochen mit Wasser und löst sich dann darin auf. 1 Tl. löst sich bei 14° in 38 Tln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol (D.). —  $2 C_8H_{17}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Prismen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 19,666 Tle. Salz (D.).

$\alpha$ -Dimethylamino-n-capronsäure-chlormethylat  $C_8H_{20}O_2NCl = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . B. Das Goldsalz wird erhalten, wenn man dl- $\alpha$ -Amino-n-capronsäure mit Methyljodid und Kalilauge in Methylalkohol umsetzt, die Lösung mit Salzsäure ansäuert und mit Goldchlorid fällt (KUDIELKA, *M.* 29, 356). —  $C_8H_{20}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 142°.

$\alpha$ -Äthylamino-n-capronsäure  $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-n-capronsäure und Äthylamin in wäbr. Lösung (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 29, 172). — Blättchen (aus Alkohol). Sublimiert bei starkem Erhitzen unter teilweiser Zers., ohne zu schmelzen. Löst sich bei 15° in 9,3 Tln. Wasser und bei 13° in 63,5 Tln. 94%igem Alkohol. Viel leichter löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in Äther. Wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt. —  $Cu(C_8H_{15}O_2N)_2$ . Krystallkrusten. Löslich in 100–125 Tln. Wasser, nicht viel mehr in heißem. —  $2 C_8H_{17}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther.

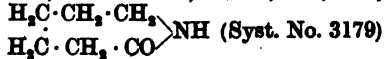
$\alpha$ -Diäthylamino-n-capronsäure  $C_{10}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-n-capronsäure und 3 Mol.-Gew. Diäthylamin in konz. wäbr. Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° (DUVILLIER, *Bl.* [3] 6, 90). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

$Cu(C_{10}H_{20}O_2N)_2$ . Violett-schwarze Krystalle. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

$C_{10}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Tafeln. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. —  $2 C_{10}H_{21}O_2N + 2 HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangerote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Formyl- $\alpha$ -amino-n-capronsäure  $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$ . B. Aus dl- $\alpha$ -Amino-n-capronsäure und wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbade (MARKO, *A.* 362, 333). — Nadeln (aus Wasser). F: 113–115° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester, Äther, Benzol und Petroläther. — Löst sich mit Hilfe von Brucin in die optisch aktiven Komponenten spalten.

6-Amino-hexansäure,  $\epsilon$ -Amino-pentan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\epsilon$ -Amino-n-capronsäure  $C_8H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt das N-Benzoyl- $\epsilon$ -chlor-amylin in alkoh. Lösung mit Natriumjodid um, kondensiert das Benzoyl-jodamylamin mit Kaliumcyanid und erhitzt das so entstehende Nitril der Benzoylaminocapronsäure mit konz. Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 160–170° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* 38, 174, 176; v. B., *B.* 40, 1839). Durch Erhitzen des Anhydrids



mit Salzsäure (WALLACH, *A.* 312, 188). Durch Kochen des aus [ $\delta$ -Brom-butyl]-phthalimid und Natriummalonester entstehenden Phthalimidobutylmalonesters  $C_8H_{11}(CO_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5))_2$  mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entwicklung (GABRIEL, MAASS, *B.* 32, 1269). — Blättchen (aus Methylalkohol + Äther). Sintert von 190° an, schmilzt bei 202–203° (G., M.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methylalkohol, unlöslich in Äthylalkohol (G., M.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Adipinsäure (WALLACH, *A.* 343, 44). Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure  $\delta$ -Hexensäure (Bd. II, S. 434) und etwas  $\gamma$ - $\delta$ -Hexensäure (Bd. II, S. 435) (W., *A.* 312, 190; 343, 48). —  $C_8H_{15}O_2N + HBr$ . Krystallmehl (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 90° und schmilzt bei 165° (G., M.).

Über eine Verbindung  $C_8H_{15}O_2N$ , die vielleicht als eine Aminocapronsäure aufzufassen ist, vgl. bei N-Nitroso- $\alpha$ -pipercolin, Syst. No. 3040.

*Diamino-n-capronsäuren.*

**2.6-Diamino-hexansäuren, α,ε-Diamino-pentan-α-carbonsäuren, α,ε-Diamino-n-capronsäuren**  $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

a) *In salzsaurer Lösung rechtsdrehende α,ε-Diamino-n-capronsäure, d-Lysin*  $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl.: DRECHSEL, B. 25, 3504; ELLINGER, B. 32, 3542; E. FISCHER, WEIGERT, C. 1902 I, 985; B. 35, 3772. — V. In den Keimpflanzen von *Lupinus luteus*, *Lupinus albus*, *Vicia sativa*, *Pisum sativum* (SCHULZE, H. 28, 485; 30, 241). Im Saft von Kartoffelknollen (SCHU., L. V. St. 59, 331). Im Blut bei Leberatrophie, neben anderen Aminosäuren (NEUBERG, RICHTER, C. 1904 I, 1282). — B. d-Lysin wurde zuerst von DRECHSEL (J. pr. [2] 39, 425; *du Bois-Reymonds Arch. f. Physiol.* 1891, 254; C. 1891 II, 712) beim Kochen von Casein mit konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinn erhalten. Es entsteht bei der Hydrolyse von pflanzlichen Proteinen durch Säuren, so bei der Hydrolyse von Leukosin (aus Weizen) (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81), Legumelin (aus Erbsen) (Syst. No. 4811) (OS., HEYL, C. 1908 II, 1937), Vignin (aus *Vigna sinensis*) (Syst. No. 4812), Vicilin (aus Erbsen) (OS., HEYL, C. 1908 II, 1937), Glycinin (aus *Soja hispida*) (Syst. No. 4812) (OS., CL., C. 1908 I, 50; Fr. 48, 628), Phaseolin (aus *Phaseolus vulgaris*) (Syst. No. 4812) (OS., CL., C. 1908 I, 1187; Fr. 48, 108), Amandin (aus *Prunus amygdalus*) (Syst. No. 4812) (OS., CL., C. 1908 I, 1188), Excelsin (aus Parantüssen) (Syst. No. 4812) (OS., CL., C. 1907 II, 1799; Fr. 48, 622), Edestin aus Hanfsamen (Syst. No. 4812) (SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 33, 556; KOSSEL, PATTEN, H. 38, 42), Globulin aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (OS., CL., C. 1908 I, 50; Fr. 49, 152), Legumin aus Erbsen (Syst. No. 4812), (OS., CL., C. 1907 II, 615; Fr. 48, 698; OS., HEYL, C. 1908 II, 1368), Legumin aus Wicken (Syst. No. 4812) (OS., HEYL, C. 1908 II, 1368), Glutenin aus Weizen (Syst. No. 4812a) (OS., CL., C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81). Weiteres über Bildung aus pflanzlichen Proteinen s. in den tabellarischen Zusammenstellungen bei OSBORNE, LEAVENWORTH, BRAUTLECHT, *Amer. Journ. Physiol.* 23, 194; OSBORNE, *The Vegetable Proteins* [London 1909], S. 59; ABDERHALDEN, *Biochemisches Handlexikon*, Bd. IV [Berlin 1911], S. 638. d-Lysin entsteht bei der Hydrolyse von tierischen Proteinen durch Säuren, so bei der von Eialbumin (Syst. No. 4825) (SIEGFRIED, B. 24, 428; HUGOUNENQ, GAILMARD, C. r. 143, 242; SKRAUP, KAAS, A. 351, 388; SK., HUMMELBERGER, M. 30, 127), von BENGE-JONESSchem Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABDERHALDEN, ROSTOSKI, H. 46, 135), von Syntonin (Syst. No. 4828) (HART, H. 33, 355), Glutokyrin (Syst. No. 4831) (SIEGFRIED, C. 1908 I, 1144), Trypsinfibrinpepton α und β (Syst. No. 4831) (SIE., H. 35, 164), Thymushiston (Syst. No. 4832) (LAWROW, H. 28, 389; KOSSEL, KUTSCHER, H. 31, 190), Gaduahiston (Syst. No. 4832) (KO., KU., H. 31, 195), Lotahiston (Syst. No. 4832) (KO., KU., H. 32, 354), Sturin (Syst. No. 4833) (KO., H. 25, 178; KO., KU., H. 31, 184), Cyprinin (Syst. No. 4833) (KO., DAKIN, H. 40, 568), Chondromucoid (Syst. No. 4835) (MAYEDA, H. 58, 485), Gelatine (Syst. No. 4836) (DRECHSEL, ERNST FISCHER, *du Bois-Reymonds Arch. f. Physiol.* 1891, 265; HART, H. 33, 357; SKRAUP, BICHLER, M. 30, 469), Gorgonin (Syst. No. 4837) (DRECHSEL, J. 1896, 2060), Keratin (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, H. 52, 361; ARGIRIS, H. 54, 92), Neurokeratin (Syst. No. 4837) (AB., H. 54, 89), Kollin (Syst. No. 4837) (v. KNAFFL-LENZ, H. 52, 472), von der Substanz der Eihaut von *Scyllium stellare* (Syst. No. 4837) (PREGL, H. 56, 8), bei der Hydrolyse von Sericin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, H. 35, 224), Spongin (Syst. No. 4837) (KO., KU., H. 31, 205), Oxyhämoglobin (Syst. No. 4840) (ABD., H. 37, 490), Casein (Syst. No. 4845) (HART, H. 33, 356), Vitellin (aus Eigelb) (Syst. No. 4846) (HUGOUNENQ, C. r. 142, 173; A. ch. [8] 8, 115; LEVENE, ALSBERG, C. 1906 II, 1343; OS., JONES, C. 1909 I, 1766); bei der Hydrolyse des Amyloids aus Leber (Syst. No. 4849) (NEUBERG, C. 1904 II, 1576; MAYEDA, H. 58, 476), bei der Hydrolyse von Pseudomucin (Syst. No. 4847) (OTORI, H. 42, 455; 43, 80) und Clupeovin (Syst. No. 4848) (HUGOUNENQ, C. r. 143, 693). Weiteres über die Bildung durch Hydrolyse tierischer Produkte vgl. in der tabellarischen Zusammenstellung bei ABDERHALDEN, *Biochemisches Handlexikon*, Bd. IV [Berlin 1911], S. 639. — Bei der Selbstgärung der Hefe (KUTSCHER, H. 32, 73). Bei der Selbstverdauung der Thymusdrüse (KU., H. 34, 114), der Darmwand (KU., SEEMANN, H. 35, 434), der Pankreasdrüse (DRECHSEL, HEDIN, C. 1891 II, 712; KU., LOHMANN, H. 44, 382), der Leber (LEVENE, H. 41, 398), der Stierhoden (MOCHIZUKI, KOTAKA, H. 43, 165). Bei der Verdauung von Fibrin (Syst. No. 4828) durch Papayotin (KU., LOHMANN, H. 46, 384). Bei langandauernder peptischer Verdauung von Eialbumin (LANGSTEIN, B. Ph. P. 2, 229). Bei der enzymatischen Zersetzung von Casein (vgl. BISSERGER, STEGMANN, H. 58, 147), findet sich daher auch im Emmentaler Käse (WINTERSTEIN, TRÖNY, H. 36, 36) und im reifen Cheddarkäse (VAN SLYKE, HART, C. 1903 I, 657; Am. 29, 380). Bei der tryptischen Verdauung von Fibrin (DRECHSEL, HEDIN) und von Sturin (KOSSEL, MATHEWS, H. 25, 190).

Zur Darst. durch Spaltung von Eiweißstoffen vgl.: KOSSEL, KUTSCHER, H. 31, 166; WEISS, H. 52, 108, sowie ABDERHALDEN, *Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden*.

Bd. II [Berlin, Wien 1910], S. 498, 518; ABDEHOLDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 641. Isolierung aus Pflanzensäften und Trennung von anderen organischen Basen: SCHULZE, L. V. *St.* 59, 344. Trennung von Histidin und Arginin und quantitative Bestimmung: KOSSEL, KUTSCHER, H. 31, 165; WEISS, H. 52, 108; vgl. auch ABDEHOLDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin, Wien 1910], S. 498; ABDEHOLDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 642. Abscheidung durch Natriumpikrat als Lysinipikrat: KO., H. 26, 586. Isolierung als  $C_6H_{14}O_2N_4 + AgNO_3 + HNO_3$ : HEDIN, H. 21, 301. Isolierung durch Fällung mit Quecksilberchlorid und Barytwasser: WINTERSTEIN, H. 45, 77. Zur Reinigung führt man Lysin mit Benzoylchlorid und Natronlauge in sein Dibenzoylderivat, die Lysursäure (Syst. No. 923), über und zerlegt diese durch Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Volumteile konz. Salzsäure und Alkohol auf  $130^\circ$  (DRECHSEL, B. 28, 3190).

Lysin ist in freiem Zustande nicht krystallisiert erhalten worden. Versuche zu seiner Darst.: DRECHSEL, B. 25, 2455; vgl. indessen SIEGFRIED, H. 46, 409. Das natürliche Lysin dreht als Hydrochlorid in wäbr. Lösung nach rechts (LAWSON, H. 28, 395). — Wird beim Erhitzen mit Barytwasser auf  $150^\circ$  (SI., B. 24, 431) oder mit Salzsäure auf  $165-170^\circ$  racemisiert (E. FISCHER, WEIGERT, B. 35, 3778). Versuche zur Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation als Base und als Säure: KANITZ, H. 47, 494. — Lysin liefert beim Erhitzen neben anderen Produkten Pentamethylendiamin (NEUBERG, NEIMANN, H. 45, 118). Gibt bei der Oxydation mit Bariumpermanganat Blausäure, Glutarsäure, Oxalsäure und Glutaminsäure (?) (ZICKGRAF, B. 35, 3401). Gibt in der Kalischmelze Essigsäure und Propionsäure (HENDERSON, H. 29, 324). Schwefelsaures Lysin gibt mit Bariumnitrit neben anderen Produkten eine bei  $200-201^\circ$  schmelzende Aminooxycapronsäure (Syst. No. 376) (SZYDLOWSKI, M. 27, 825). Bindung von Kohlensäure durch Lysin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 431. Lysin wird durch Behandeln mit Phenylisocyanat und nachfolgendes Kochen mit Salzsäure in eine Verbindung  $C_{20}H_{32}O_3N_4$  (Syst. No. 3774) übergeführt (HERZOG, H. 34, 525; E. FISCHER, WEIGERT, C. 1902 I, 986; B. 35, 3777). Geht unter der Einw. von faulendem Pankreas in Pentamethylendiamin über (ELLINGER, B. 32, 3542).

$C_6H_{14}O_2N_4 + 2 HCl$  (DRECHSEL, C. 1891 II, 712; SIEGFRIED, B. 24, 430). Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F:  $193^\circ$  (HENDERSON, H. 29, 321).  $[\alpha]_D^{20} +15,29^\circ$  (in Wasser;  $p = 3,00$ ) (HEND.). — Pikrats. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonats. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. —  $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3 + AgNO_3$ . Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther) (HEDIN, H. 21, 301). —  $2 C_6H_{14}O_2N_4 + 4 HCl + 3 AuCl_3 + 2 H_2O$ . Beginnt bei  $120^\circ$  zu sintern, wird bei  $152-155^\circ$  klar (ACKERMANN, H. 56, 313). —  $C_6H_{14}O_2N_4 + 2 HCl + PtCl_4 + CH_4O$  (SIEGFRIED, B. 24, 431). —  $C_6H_{14}O_2N_4 + 2 HCl + PtCl_4 + C_2H_6O$  (DR.; SIE., B. 24, 423, 430). Gelbrote Prismen (aus Wasser + Alkohol).

Eine mit Lysin isomere Verbindung  $C_6H_{14}O_2N_4$  aus Ricinussamen s. Syst. No. 4869.

Akt. Amino-guanidino-*n*-capronsäure, Guanyl-d-lysin  $C_6H_{14}O_2N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH[NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CO_2H$  oder  $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus salzsäurem Lysin, gelöst in Wasser und Cyanamidsilber (HECKEL, M. 29, 781). — Die Lösung des Nitrats, die man durch Zerlegen des Salzes  $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3 + AgNO_3$  in Wasser mit Schwefelwasserstoff erhält, zeigt  $[\alpha]_D^{20} +5,37^\circ$  (0,6541 g des Silbersalzes wurden durch  $H_2S$  zerlegt, die vom Schwefelsilber abfiltrierte Lösung und die Waschwässer wurden auf 7,5 ccm gebracht). —  $2 C_6H_{14}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2$ . Dunkelblaue Plättchen (aus Wasser). F:  $210^\circ$  (Zers.). —  $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3 + AgNO_3$ . Nadeln. F:  $125^\circ$  (Zers.).

[d-Lysin]-N.N'-dicarbonsäure  $C_6H_{14}O_6N_4 = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CO_2H) \cdot CO_2H$ . B. Aus Lysin und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkmilch (SIEGFRIED, H. 46, 408). —  $Ca_3(C_6H_{11}O_6N_3)_2$ .

b) Inakt.  $\alpha,\epsilon$ -Diamino-*n*-capronsäure, dl-Lysin  $C_6H_{14}O_2N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man reduziert  $\alpha$ -Oximino- $\delta$ -cyan-valeriansäureäthylester mit Natrium und Alkohol, verdünnt mit Wasser und kocht die Lösung (E. FISCHER, WEIGERT, C. 1902 I, 985; B. 35, 3774). Man setzt  $\alpha$ -Brom- $\epsilon$ -benzoylamino-*n*-capronsäure (Syst. No. 920) mit konz. wäbr. Ammoniak um und erhitzt die  $\alpha$ -Amino- $\epsilon$ -benzoylamino-*n*-capronsäure (Syst. No. 923) mit Salzsäure unter Druck auf  $115^\circ$  (v. BRAUN, B. 42, 844). Aus Phthalimido-cyanpropyl-malonsäurediäthylester ( $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN) \cdot N(OC) \cdot C_6H_4$  durch Reduktion mit Natrium und zu dem Amin ( $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot N(OC) \cdot C_6H_4$  und Spaltung des Rohproduktes mit konz. Salzsäure (SÖRENSEN, C. 1903 II, 35). Beim Erhitzen von d-Lysin mit Barytwasser auf  $150^\circ$  (SIEGFRIED, B. 24, 429, 431). Durch Erhitzen von d-Lysin mit 20%iger Salzsäure auf  $165-170^\circ$  (E. F., W., B. 35, 3778). Beim Kochen von Casein mit Barytwasser (STEUDEL, H. 35, 543). — Das freie inaktive Lysin ist nicht bekannt. Zu seiner Charakterisierung können das Hydrochlorid (S. 437), das Pikrat (Syst. No. 523) und die N.N'-Dibenzoylverbindung (Syst. No. 923) dienen.

$C_6H_{14}O_2N_2 + 2 HCl$  (v. BRAUN, *B.* 42, 844). Krystallinisch. Erweicht gegen  $182^\circ$ , schmilzt bei  $183-186^\circ$  (korr.) (E. F., W.). Sehr leicht löslich in Wasser (E. F., W.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_6H_{14}O_2N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . Bräunt sich gegen  $170^\circ$ , zersetzt sich bei  $173-176^\circ$  (ACKERMANN, *H.* 56, 314). —  $C_6H_{14}O_2N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Prismen (SIEGFRIED, *H.* 43, 364; vgl. S., *B.* 24, 429). —  $C_6H_{14}O_2N_2 + 2 HCl + PtCl_4 + C_2H_6O$ . Wird über konz. Schwefelsäure alkoholfrei (A., *H.* 56, 314).

Inakt.  $\alpha,\epsilon$ -Diamino-n-capronsäure-methylester, dl-Lysin-methylester  $C_7H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus inakt. Lysin und Methylalkohol durch  $HCl$  (E. FISCHER, SUZUKI, *C* 1905 I, 354; *B.* 38, 4180). — Alkalisch reagierender Sirup. Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  in das inakt. Lysinanhidrid (Syst. No. 3774) über. —  $C_7H_{16}O_2N_2 + 2 HCl$ . Prismen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $218^\circ$  (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Inakt. Lysyl-lysin  $C_{12}H_{26}O_3N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  oder  $H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus dem rohen Lysinmethylester mittels n-Natronlauge bei  $12-15^\circ$  (E. F., S., *B.* 38, 4182). — Nur in Form des Pikrates (s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523) bekannt.

Inakt. Lysyl-lysin-methylester  $C_{13}H_{28}O_3N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Lysyl-lysin und Methylalkohol durch  $HCl$  (E. F., S., *B.* 38, 4183). —  $C_{13}H_{28}O_3N_4 + 3 HCl$ . Täfelchen oder Prismen (aus Methylalkohol). F.  $205^\circ$  (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Methylalkohol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

x,x-Diamino-hexansäure, x,x-Diamino-pentan- $\alpha$ -carbonsäure, x,x-Diamino-n-capronsäure  $C_6H_{14}O_2N_2 = C_6H_9(NH_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen der Sorbinsäure (Bd. II, S. 483) mit wäßr. Ammoniak, das bei  $0^\circ$  gesättigt ist, auf  $150^\circ$  (E. FISCHER, SCHLOTTERBECK, *B.* 37, 2359). — Alkalisch reagierender Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die verd. wäßr. Lösung wird durch Tannin und Sublimat, die angesäuerte durch Phosphorwolframsäure gefällt. Liefert beim Erhitzen auf  $150^\circ$  unter Abspaltung von  $H_2O$  und  $NH_3$  eine Verbindung  $C_6H_9ON$  (s. u.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindung  $C_6H_9ON$ . B. Beim mehrstündigen Erhitzen der x,x-Diamino-n-capronsäure (s. o.) auf  $150^\circ$  (E. F., SCH., *B.* 37, 2360). — Prismen (aus Äther). F:  $109^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem hochsiedendem Ligroin. Verwandelt sich beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf dem Wasserbade in eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Aminosäure.

## 2. Aminoderivat der 2-Methyl-pentansäure-(1) $C_6H_{13}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

5-Amino-2-methyl-pentansäure,  $\epsilon$ -Amino-pentan- $\beta$ -carbonsäure,  $\delta$ -Amino- $\alpha$ -methyl-n-valeriansäure  $C_6H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt 10 g Methyl- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-malonsäurediäthylester  $C_8H_{15}O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (erhalten durch 4-stdg. Kochen von 40 g  $[\gamma$ -Brom-propyl]-phthalimid mit einer Lösung von 28 g Methylmalonsäurediäthylester und 3,7 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol) mit 50 ccm Salzsäure (D: 1,13) 4 Stdn. lang auf  $170-175^\circ$  (ASCHAN, *B.* 24, 2444). — Prismen oder Blättchen (aus 90%igem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Schäumen bei  $168^\circ$  und zerfällt dabei in 2-Oxo-3-methyl-piperidin  $C_6H_{11}ON$  (Syst. No. 3179) und Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther. —  $2 C_6H_{13}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Blätter. Zersetzt sich unter Schäumen bei  $190^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

## 3. Aminoderivate der 2-Methyl-pentansäure-(5) $C_6H_{13}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

4-Amino-2-methyl-pentansäuren-(5),  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -methyl-butan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\alpha$ -Amino-isobutyllessigsäuren, Leucine  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

a) In wäßriger Lösung linksdrehende  $\alpha$ -Amino-isobutyllessigsäure, l-Leucin  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

**Geschichtliches.** Die Zusammensetzung des zuerst von PROUST (*A. ch.* [2] 10, 40) und BRACONNOT (*A. ch.* [2] 13, 119) beobachteten Leucins wurde von LAURENT und GERHARDT (*C. r.* 27, 256), von CAHOUS (*C. r.* 27, 265) und von STROCKER (*A.* 72, 89) ermittelt; die Konstitution wurde von E. SCHULZE und LIKIERNIK (*B.* 24, 669; *H.* 17, 513) festgestellt.

#### *Vorkommen, Bildung und Darstellung von l-Leucin.*

**Vorkommen in Pflanzen und Bildung aus pflanzlichen Produkten.** Findet sich im wäBr. Extrakt der Hefe (GMELIN, *H.* 18, 23). Entsteht bei der Selbstvergärung von Hefe (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] 21, 204; SALKOWSKI, *H.* 13, 527; 54, 398; F. EHRLICH, *Bio. Z.* 8, 410; *C.* 1908 I, 1633). Findet sich in dem wäBr. Extrakt des Mutterkorns (BUCHHEIM, *Ar.* 207, 32), im Preßsaft von Psalliotia campestris (Champignon) (ABDERHALDEN, RILLIET, *H.* 55, 395), im alkoh. Auszug des Fliegenschwammes (LUDWIG, *Ar.* 160, 209; *J.* 1862, 516), im Preßsaft des Zuckerrohrs (SHOREY, *Am. Soc.* 20, 133). Entsteht bei der sauren Hydrolyse des Zeins (Syst. No. 4813) (LANGSTEIN, *H.* 37, 508; OSBORNE, CLAPP, *C.* 1908 I, 1188), des alkalischen Proteins aus Mais (OSB., CL., *C.* 1908 I, 1188), der Weizenproteine (ABD., SAMUELY, *H.* 44, 276; ABD., MALENGREAU, *H.* 48, 513; OSB., CL., *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81). Beim Abbau von Gliadin (aus Weizenmehl) durch Bacillus mesentericus vulgaris (ABD., EMMERLING, *H.* 51, 394). Bei der sauren Hydrolyse von Roggenprolamin („Gliadin aus Roggenmehl“) (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 1189), von Hordein (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* 1907 II, 1799; KLEINSCHMITT, *H.* 54, 111), von Edestin (aus Hanfsamen) (Syst. No. 4812) (ABD., *H.* 37, 499). Findet sich in den Abfalläugen der Rübenzuckerfabrikation (F. EHRLICH, *C.* 1908 II, 811; *B.* 37, 1814; vgl. v. LIPPMANN, *B.* 17, 2837), im Saft von Chenopodium album (REINSCH, *J.* 1868, 614; 1867, 531; v. GORUP-BESANEZ, *B.* 7, 147). Entsteht bei der sauren Hydrolyse von Amandin (aus Mandeln) (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 1188). Findet sich in Lupinenkeimlingen (Lupinus albus, L. luteus und L. angustifolius) (SCHULZE, *H.* 22, 425, 428, 430; 24, 106; 30, 274, 280; *Ch. Z.* 21, 625; WASSILJEW, *L. V. St.* 55, 45). Entsteht bei der sauren Hydrolyse des Eiweißes der Lupinensamen (Conglutin, Syst. No. 4812) (WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* 45, 67; ABD., HERRICK, *H.* 45, 480), bei der Autodigestion von 2–3-tägigen Pflanzen von Lupinus albus (SCHULZE, CASTORO, *H.* 38, 239; 43, 170), bei der Einw. der aus 2-tägigen Keimpflanzen von Lupinus angustifolius gewonnenen proteolytischen Enzyme auf Conglutin (Syst. No. 4812) (BUTKEWITSCH, *H.* 32, 33). Findet sich in Wickenkeimlingen (v. GORUP-BESANEZ, *B.* 7, 146, 569; COSSA, *B.* 8, 1357; SCHULZE, *H.* 17, 208; 30, 246; *L. V. St.* 46, 383). Entsteht bei der sauren Hydrolyse von Legumin aus Wicken (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1368; vgl. RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] 107, 220). Findet sich in etiolierten Erbsenkeimlingen (SCHULZE, *H.* 30, 268). Entsteht bei der sauren Hydrolyse von Legumelin aus Erbsen (Syst. No. 4811) (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1937), von Legumin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1907 II, 615), von Vicilin (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1937), von Glycinin (aus Sojabohnen) (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 50), von Phaseolin aus weißen Bohnen (Syst. No. 4812) (ABD., BABKIN, *H.* 47, 354; OSB., CL., *C.* 1908 I, 1187; *Fr.* 48, 108; vgl. ABD., VOITINOVICI, *H.* 52, 348), von Vignin aus Kuherbsen (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1188). Entsteht bei der sauren Hydrolyse (ABD., ROSTOSKI, *H.* 44, 265) und bei der Einw. von Pankreassaft auf das Globulin („Edestin“) aus Baumwollsaamen (Syst. No. 4812) (ABD., REINOLD, *H.* 46, 159). Entsteht bei der Hydrolyse von Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1907 II, 1799). Findet sich in geringer Menge in den Kartoffelknollen (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 12, 1924), in den Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 20, 385; SCHULZE, *J. pr.* [2] 32, 433). Entsteht bei der sauren Hydrolyse von kristallisiertem Eiweiß aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (ABD., BERGHAUSEN, *H.* 49, 15; OSB., CL., *C.* 1908 I, 50), von Globulin („Edestin“) aus Sonnenblumensamen (Syst. No. 4812) (ABD., REINOLD, *H.* 44, 284).

**Vorkommen in tierischen Organismen** (vgl. auch S. 439 unter Bildung durch enzymatische Zersetzung tierischer Produkte).

Leucin findet sich normal in der Milch, dem Pankreas, den Lymphdrüsen, Speicheldrüsen, der Schilddrüse und Thymusdrüse (RADZIEJEWSKI, *J.* 1866, 721; *Z.* 1866, 416; vgl. FRIEDRICH, STÄDELER, *J.* 1856, 702). Pathologisch findet es sich im Eiter (BÖDEKER, *J.* 1856, 713), ferner bei Lebererkrankungen (z. B. akuter Leberatrophie) in der Leber (FRIEDRICH, STÄDELER, *J.* 1854, 675; 1856, 702; TAYLOR, *H.* 34, 581) und im Blut (NEUBERG, RICHTER, *C.* 1904 I, 1282), bei Typhus in der Leber (STÄDELER, *J.* 1856, 708), bei Leukämie in der Leber (E. SALKOWSKI, *J. Th.* 1860, 457), bei Variola und Typhus in der Leber und im Harn (VALENTINER, *J.* 1854, 675) und bei Phosphorvergiftung in der Leber (SOTNITSCHJEWSKI, *H.* 3, 391) und im Harn (ABDERHALDEN, BARKER, *H.* 42, 526). Leucin findet sich ferner im Magen- und Darminhalt von Schmetterlingspuppen (SCHWARZENBACH, *J.* 1857, 538), sowie in Crustaceen, Spinnen und Insekten (STÄDELER, FRIEDRICH, *J. pr.* [1] 73, 48).

*Bildung durch chemische Zersetzung tierischer Produkte.*

Leucin entsteht bei der Hydrolyse von tierischen Proteinen mit Säuren, so bei der Hydrolyse von krystallisiertem Eialbumin (Syst. No. 4825) (ABDERHALDEN, PREGI, H. 46, 24; vgl. BOFF, A. 69, 26), Serumalbumin (Syst. No. 4826) (ABD., H. 37, 495; vgl. BOFF, A. 69, 26), Lactalbumin (aus Kuhmilch) (Syst. No. 4827) (ABD., PRIBRAM, H. 51, 409), Fibrinogen (Syst. No. 4828) (ABD., VOITINOVICI, H. 52, 371; vgl. BOFF, A. 69, 26), BENCE-JONES'SCHEM Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABD., ROSTOSKI, H. 46, 131), Syntonin (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, H. 51, 406), Serumglobulin (Syst. No. 4828) (ABD., H. 44, 22, 42; vgl. LEYER, KÖLLER, A. 83, 336), Thymushiston (Syst. No. 4832) (ABD., RONA, H. 41, 278), Leim (Gelatine) (Syst. No. 4836) (E. FISCHER, LEVENE, ADERS, H. 35, 70; vgl.: BRACONNOT, A. ch. [2] 13, 113; MULDER, J. pr. [1] 16, 290; ZOLLIKOFER, A. 82, 174; NENCKI, J. pr. [2] 15, 395), Elastin (Syst. No. 4837) (ABD., SCHITTENHELM, H. 41, 293), Gorgonin (Syst. No. 4837) (HENZE, H. 68, 60), Ichthylepidin (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, H. 52, 369), Keratin (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, H. 52, 352, 361; E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, H. 36, 468, 471; ABD., WELLS, H. 46, 31; ABD., LE COUNT, H. 46, 40; vgl.: HINTERBERGER, A. 71, 75; LEYER, KÖLLER, A. 83, 332; ERLKENMEYER, SCHÖFFER, J. 1859, 596), Koilin (Syst. No. 4837) (HOFMANN, PREGI, H. 52, 459), bei der Hydrolyse der Substanz der Eihäute von Scyllium stellare (Syst. No. 4837) (PREGI, H. 56, 5), bei der Hydrolyse der Schalenhaut des Hühneries (ABD., EBSTEIN, H. 48, 532), bei der Hydrolyse von Seidenfibrin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, H. 33, 186), von verschiedenen Rohseiden (ABD., RILLIET, H. 58, 337; ABD., BEHREND, H. 59, 236; ABD., BRAHM, H. 61, 256; ABD., SINGTON, H. 61, 259; ABD., BROSSA, H. 62, 129; ABD., SPACK, H. 62, 131; ABD., WORMS, H. 62, 142), von Spinnenseide (E. FISCHER, H. 53, 134), Spongin (Syst. No. 4837) (ABD., STRAUSS, H. 48, 52), Oxyhämoglobin aus Pferdeblut (Syst. No. 4840) (E. FISCHER, ABD., H. 36, 272), Oxyhämoglobin aus Hundeblut (ABD., BAUMANN, H. 51, 397), von Casein (Syst. No. 4845) (E. FISCHER, H. 33, 161; ABD., SCHITTENHELM, H. 47, 462; vgl. BOFF, A. 69, 26; HLASIWEZ, HABERMANN, J. pr. [2] 7, 397). Bei der Einw. von Schwefelsäure auf Muskelfleisch (BRACONNOT, A. ch. [2] 13, 118; MULDER, J. pr. [1] 16, 290).

*Bildung durch enzymatische Zersetzung tierischer Produkte* (vgl. auch S. 438, Vorkommen in tierischen Organismen). Bei der Selbstverdauung der Lunge (JACOBY, H. 33, 126), der Leber (LEVENE, H. 41, 398), des Pankreas (LEV., H. 41, 393; vgl. NENCKI, J. pr. [2] 15, 390), des Magens (LAWROW, H. 33, 313) und des Dünndarmes (KUTSCHER, SEEMANN, H. 35, 434). Bei der Papayotinverdauung von Fibrin (Blutfibrin) (KUTSCHER, LOHMANN, H. 46, 383; EMMERLING, B. 35, 695). Bei der peptischen Verdauung von Eiweiß aus Blutsrum (LANGSTEIN, B. Ph. P. 1, 507), von krystallisiertem Hämoglobin des Pferdeblutes (SALASKIN, KOWALEWSKI, H. 38, 567) und von Casein (LJUBAWIN, Medizinisch-chemische Untersuchungen von F. HOFFE-SYLER, Berlin 1871, Heft 4, S. 463). Bei der tryptischen Verdauung von Leim (REICH-HERZENBERG, H. 34, 119), von Bindegewebsmukoiden (POSNER, GIES, C. 1904 II, 999) und von Casein (RÖHMANN, B. 30, 1978). Aus Fibrin durch Streptokokken (EMMERLING, B. 30, 1863). Bei der Fäulnis von Eialbumin, Serumalbumin und Fibrin (BOFF, A. 69, 30). Bei der Fäulnis von Casein (BOFF, A. 69, 30; vgl. PROUST, A. ch. [2] 10, 40; BRACONNOT, A. ch. [2] 36, 161; MULDER, J. pr. [1] 16, 290); findet sich daher auch im Emmen-taler Käse (WINTERSTEIN, H. 41, 485).

*Bildung von l-Leucin durch chemische Synthese.* Aus d- $\alpha$ -Brom-isocaproensäure (Bd. II, S. 330) mit 25%igem wäsr. Ammoniak (E. FISCHER, CARL, B. 39, 3999) oder aus ihrem Äthylester mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. F., B. 40, 503).

*Bildung von l-Leucin durch Zerlegung von racemischem Leucin.* Man zerlegt das Formyl-d-leucin (S. 451) in absolut-alkoholischer Lösung mit Brucin in die optisch aktiven Komponenten, entfernt das zunächst sich ausscheidende Bruceinsalz des Formyl-d-leucins durch Filtration und gewinnt durch Eindampfen der Mutterlauge das Salz des Formyl-l-leucins. Man zerlegt das Salz durch Natronlauge und verseift das erhaltene Formyl-l-leucin (S. 443) durch Kochen mit 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, WARBURG, B. 38, 4002). Man zerlegt das Benzoyl-d-leucin (Syst. No. 920) mit Cinchonin in wäsr. Lösung in die optisch aktiven Komponenten, entfernt das zunächst sich ausscheidende Cinchoninsalz des Benzoyl-d-leucins, isoliert aus den Mutterlauge des Salzes das Benzoyl-l-leucin und kocht dieses mit 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, B. 33, 2375, 2378). — dl-Leucinäthylester wird durch Pankreasferment asymmetrisch verseift, so daß l-Leucin und [d-Leucin]-äthylester erhalten werden (WARBURG, B. 38, 188; H. 48, 205).

*Darstellung.* Man kocht 250 g Ovalbumin 20 Stdn. mit verd. Schwefelsäure (750 g konz. Schwefelsäure und 1 1/2 Liter Wasser), verdünnt mit 2 Liter Wasser, entfernt die Schwefelsäure genau durch Baryt, filtriert und wäscht das Bariumsulfat mit heißem Wasser aus, dampft das Filtrat bis zur Abscheidung des Tyrosins ein und filtriert dieses nach dem Erkalten ab. Man engt das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein; beim Erkalten scheidet sich das Rohleucin aus (F. EHRLICH, WENDEL, Bio. Z. 8, 405; C. 1908 I, 1633;



vgl. SCHWANERT, A. 102, 222; E. FISCHER, B. 34, 447; 39, 582). Als Ausgangsmaterial können an Stelle von Ovalbumin auch Casein (F. EHRLICH, WENDEL), Horn, Nackenband (vgl. E. F., B. 34, 446) dienen.

Darst. von Rohleucin aus Strontian-Entzuckerungslaugen: F. EHRLICH, B. 37, 1817. Man läßt 500 g Nutrose (Caseinnatrium) mit 25 g Soda und 5 Liter Wasser, welche das Chloroformwasser-Extrakt von etwa 1500 g Pankreas enthalten, unter Zusatz von 50 ccm 10%iger alkoh. Thymollösung etwa 8 Tage bei 35° stehen; hierbei scheidet sich reichlich Tyrosin ab. Man neutralisiert die davon abfiltrierte Flüssigkeit genau mit Salzsäure, engt ein und filtriert gegebenenfalls von weiteren auskrystallisierenden Mengen Tyrosin ab. Bei weiterem Einengen der Lösung scheidet sich dann das Rohleucin krystallinisch aus (RÖHMANN, B. 30, 1979).

Die Reinigung des Rohleucins kann über den Leucinäthylester erfolgen. Man übergießt es mit absol. Alkohol, leitet Chlorwasserstoff ein, erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbade und dampft die Lösung unter stark vermindertem Druck bei höchstens 35° zum Sirup ein. Diesen löst man in wenig Wasser, übersättigt mit Äther und macht mit Natronlauge alkalisch. Die äther. Lösung wird getrocknet, der Äther wird abdestilliert und der Rückstand unter 11 mm Druck destilliert. Den so erhaltenen Leucinäthylester destilliert man nochmals, worauf man ihn durch Kochen mit Wasser verseift (E. FISCHER, B. 34, 445, 447).

Das durch Verestern gereinigte Leucin kann mit Isoleucin und Valin gemischt sein (F. EHRLICH, WENDEL, Bio. Z. 8, 399). Diese drei Säuren lassen sich unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kupfersalze in Methylalkohol trennen. Man behandelt das Rohleucin bezw. das durch Verestern gereinigte Leucin in heißer wäßr. Lösung zweimal mit Tierkohle, kocht die filtrierte Lösung mit einem Überschuß von Kupfercarbonat und filtriert das ausgeschiedene Kupfersalz mit dem unverbrauchten Kupfercarbonat ab. Das abfiltrierte Salz wird mit dem aus dem Filtrate nach dem Eindampfen und erschöpfenden Extrahieren mit Methylalkohol unlöslich zurückbleibendem Kupfersalz unter Erwärmen in verd. Salzsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Lösung dampft man zur Verjagung der Salzsäure ein. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, kocht die Lösung mit Kupfercarbonat, dampft, ohne zu filtrieren, ein und laugt den Rückstand erschöpfend mit Methylalkohol aus. Die ungelöst bleibenden Kupfersalze werden nach dem Trocknen in siedendem Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von dem Schwefelkupfer abfiltrierte Lösung dampft man ein. Das hierbei zurückbleibende Leucin unterwirft man noch zwei- bis dreimal dem gleichen Prozeß. Das reine Leucin krystallisiert man schließlich aus verd. Alkohol um (F. EHRLICH, WENDEL, Bio. Z. 8, 406).

#### Physikalische Eigenschaften, sowie Salzbildungsvermögen des l-Leucins

l-Leucin krystallisiert aus verd. Alkohol in Blättchen, die von Wasser sehr schwer benetzt werden (GMBELIN, H. 18, 24; vgl. ENGEL, VILMAIN, Bl. [2] 24, 279). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei raschem Erhitzen bei 293–295° (korr.) unter Zers. (E. FISCHER, B. 33, 2373). — 1 Tl. löst sich bei 18° in 46 Tln. Wasser (SCHULZE, H. 9, 254), bei 20° in 45 Tln. Wasser (F. EHRLICH, WENDEL, Bio. Z. 8, 414). — l-Leucin ist in wäßr. Lösung linksdrehend (LEWKOWITSCH, B. 17, 1439; vgl. MAUTHNER, H. 7, 222).  $[\alpha]_D^{20}$ : –10,42° (in Wasser;  $p = 2,21$ ) (F. E., W., Bio. Z. 8, 408). In salzsaurer Lösung ist es rechtsdrehend (M.), und zwar fanden E. FISCHER und WARBURG (B. 38, 4002) für ein aus Formyl-l-leucin dargestelltes l-Leucin  $[\alpha]_D^{20}$ : +15,9° (in 20%iger Salzsäure; 0,6985 g in 15,1313 g Lösung) und F. EHRLICH und WENDEL (Bio. Z. 8, 408) für ein durch Hydrolyse von Ovalbumin dargestelltes und über das Kupfersalz gereinigtes l-Leucin  $[\alpha]_D^{20}$ : +15,53° (in 20%iger Salzsäure;  $p = 3,66$ ). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 856,1 Cal., bei konstantem Druck: 857,1 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, A. ch. [6] 22, 10), bei konstantem Volum: 854,8 Cal., bei konstantem Druck: 855,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 44, 383), bei konstantem Volum: 858,5 Cal. (E. FISCHER, WREDE, C. 1904 I, 1548). — Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 333.

Eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Leucin vermag  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, A. 189, 37). Messungen über die amphotere Natur: WINKLEBLECH, Ph. Ch. 36, 559, 581, 585; VELEY, Soc. 93, 663. Verhalten gegen Indicatoren: BERTHELOT, C. r. 132, 1379; H. SCHIFF, A. 319, 64.

#### Verhalten des l-Leucins.

l-Leucin wird durch 3-tägiges Erhitzen mit Barytwasser unter Druck auf 150–160° vollständig racemisiert (E. SCHULZE, BOSSHARD, H. 10, 135; vgl. E. FISCHER, B. 39, 593). Nicht racemisiert wird es dagegen beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 170–180° (SCHULZE, BOSSHARD, H. 10, 137; vgl. E. FISCHER, B. 34, 447), sowie durch 24-stdg. Kochen mit 33%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (EHRLICH, WENDEL, Bio. Z. 8, 411; C. 1908 I, 1633). — Gibt bei der trocknen Destillation Isoamylamin ( $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , S. 180)

neben  $\text{CO}_2$  und etwas  $\text{NH}_3$  (LIMPRICHT, A. 101, 296; SCHWANERT, A. 102, 224; Chem. Werke Dr. BYK, D. R. P. 193166; C. 1908 I, 1002). Bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung entstehen Isovaleraldehyd und  $\text{NH}_3$  (NEUBERG, Bio. Z. 17, 290). Leucin gibt bei der Destillation mit Braunstein in stark schwefelsaurer Lösung Isovaleriansäure,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  (LIEBIG, A. 70, 313). Gibt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade Isovaleriansäure, Oxalsäure,  $\text{CO}_2$  und andere Produkte (NEUBAUER, A. 106, 59). Liefert bei der Oxydation durch  $\text{KMnO}_4$  in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat Harnstoff (HOFMEISTER, A. Ph. 37, 426; C. 1898 II, 389). Bei der Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  entstehen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure und bei weiterer Oxydation der letzteren Aceton (DAKIN, C. 1908 I, 1164; vgl. D., C. 1906 I, 822). Einw. von Chlor auf Leucin: SCHWANERT, A. 102, 228, von Chlor und Alkali: GÖSSMANN, A. 91, 136. — Beim Verschmelzen von Leucin mit Kaliumhydroxyd entstehen Isovaleriansäure, Wasserstoff und  $\text{NH}_3$  (LIEBIG, A. 57, 128). — Leucin gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf  $140-150^\circ$  Isocaproensäure (Bd. II, S. 327) und  $\text{NH}_3$  (HÜFNER, Z. 1868, 391). — l-Leucin und salpetrige Säure reagieren unter Bildung von linksdrehender Leucinsäure (Bd. III, S. 336) (STRECKER, A. 68, 55; WAAGE, A. 118, 296; SCHULZE, LIKIERNIK, H. 17, 523). l-Leucin liefert bei der Einw. von Nitrosylbromid l- $\alpha$ -Brom-isocaproensäure (Bd. II, S. 330) (E. FISCHER, B. 40, 502). — Gibt mit inaktivem  $\alpha$ -Brom-isocaproensäure-chlorid und Natronlauge ein Gemisch von [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-[l-leucin] und [l- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-[l-leucin] (E. FISCHER, KÖLKER, A. 353, 52). Gibt beim Kochen der wäßr. Lösung mit Harnstoff optisch aktive  $\alpha$ -Ureido-isobutylelessigsäure (S. 443) (LIFFICH, B. 41, 2979); beim Kochen mit Harnstoff und Barytwasser entsteht ganz oder teilweise racemisierte  $\alpha$ -Ureido-isobutylelessigsäure (S. 444) (LIP., B. 39, 2954; 41, 2958, 2963). Beim Erhitzen von l-Leucin mit einem Überschuß von Harnstoff auf  $130-135^\circ$  entsteht eine  $\alpha$ -Ureido-isobutylelessigsäure, deren optisches Verhalten nicht untersucht ist (S. 444 unter a) (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 140, 150).

**Biochemisches Verhalten.** l-Leucin wird durch lebende Hefe bei Gegenwart von Zucker zu Isomaltalkohol vergoren (F. EHRLICH, C. 1907 I, 417; B. 40, 1044). Verhalten im Tierkörper: COHN, H. 28, 211; SIMON, H. 35, 319; STOLTE, B. Ph. P. 5, 22; REISS, B. Ph. P. 8, 336. — l-Leucin besitzt faden und ganz schwach bitteren Geschmack (E. FISCHER, WARBURG, B. 38, 4005).

#### Erkennung von Leucin.

Leucin liefert beim Eindampfen mit Salpetersäure auf dem Platinblech einen farblosen Rückstand, der mit Natronlauge sich gelblich färbt und beim vorsichtigen Verdampfen mit dieser einen örlartigen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen bildet (SCHERER, J. 1867, 541; v. LIFFMANN, B. 17, 2837). Kocht man eine wäßr. Lösung von Leucin mit Kupferhydroxyd, so krystallisieren beim Erkalten der Lösung charakteristische hellblaue Schuppen des Leucinkupfers  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N})_2$  aus (v. L.). Fällbarkeit von Leucin durch Phosphorwolframsäure: LEVENE, BRATY, H. 47, 150; vgl. SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 33, 574. Nachweis von Leucin durch Ueiführung in  $\alpha$ -Ureido-isobutylelessigsäure beim Kochen mit Harnstoff und Barytwasser: LIFFICH, B. 39, 2954; 41, 2958, 2963.

#### Salze des l-Leucins.

$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N})_2$ . Blaßblaue Tafeln. Löslich in 3045 Tln. kaltem und in 1460 Tln. siedendem Wasser (HOFMEISTER, A. 189, 16). Die wäßr. Lösung ist hellblau gefärbt (HOF.). —  $\text{AgC}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (KUTSCHER, C. 1902 II, 190). —  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N})_2$ . Körnige Massen und Lamellen (GÖSSMANN, A. 91, 134). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (STRECKER, A. 72, 90). —  $2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Blättchen (SCHWANERT, A. 102, 230). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$  (LAURENT, GERHARDT, A. 68, 365). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + \text{HNO}_3$ . Nadeln. In Wasser äußerst löslich (LAURENT, GERHARDT, A. 68, 365). —  $2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelber krystallinischer Niederschlag (v. LIFFMANN, B. 17, 2837).

#### Funktionelle Derivate des l-Leucins.

[l-Leucin]-äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus l-Leucin und Alkohol durch  $\text{HCl}$  (RÖHMANN, B. 30, 1980; E. FISCHER, B. 34, 445). — Flüssig.  $\text{Kp}_{15}$ :  $83,5^\circ$ ;  $\text{Kp}_{760}$ :  $88^\circ$ ;  $\text{Kp}_{760}$ :  $196^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+13,1^\circ$  (E. F., B. 34, 445). — Gibt mit Nitrosylbromid in einer Ausbeute von etwa 20% den Äthylester der d- $\alpha$ -Brom-isocaproensäure (Bd. II, S. 330) (E. F., B. 40, 492). Liefert mit Chlorkohlenoxyd in Toluollösung bei  $130^\circ$  die Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{N}:\text{CO})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH}]_2\text{CO}$  (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 140, 506). —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Prismen (aus Essigester-Ligroin). F:  $134^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+18,4^\circ$  in 5%iger alkoh. Lösung (R.). Wird durch Erhitzen auf  $200^\circ$  in das salzsaure Salz des dl-Leucin-äthylesters umgewandelt (R.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Anhydrid des l-Leucins  $C_{12}H_{24}O_5N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO]_2O$ . B. Entsteht, neben Benzoylaminoisocaproinsäureanhydrid  $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO]_2O$ , beim Erhitzen von Leucin mit Benzoylchlorid auf  $100^\circ$  (DESTREME, *C. r.* 86, 484; *Bl.* [2] 80, 561). — Amorph. Unlöslich in Alkohol. Wird von Wasser nur schwer in Leucin übergeführt.

[l-Leucyl]-glycin  $C_9H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycin (S. 356) und wäbr. Ammoniak bei  $25^\circ$  (E. FISCHER, *B.* 39, 2911). — Schwach bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sintert gegen  $235^\circ$  unter schwacher Gelbfärbung. Schmilzt gegen  $248^\circ$  (korr.) und geht dabei teilweise in das Anhydrid  $C_{12}H_{24}O_5N_2$  über. Ist in Wasser leichter löslich als das dl-Leucyl-glycin (S. 448).  $[\alpha]_D^{25} + 81,5^\circ$  (in Wasser; 0,3208 g in 3,6012 g Lösung). — Geht beim Erhitzen mit der 10-fachen Menge Chinolin in dl-Leucylglycinanhydrid (Syst. No. 3587) über.

[l-Leucyl]-diglycylglycin  $C_{12}H_{22}O_6N_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-diglycylglycin (S. 375) in wäbr. Ammoniak bei  $25^\circ$  (E. F., *B.* 39, 2909). — Schwach bitter schmeckende Nadeln oder Prismen (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich gegen  $220^\circ$  gelb, schmilzt bei  $230^\circ - 232^\circ$  (korr.) unter teilweiser Zers. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.  $[\alpha]_D^{25} + 45,85^\circ$  (in Wasser; 0,3586 g in 3,7578 g Lösung). — Zeigt Biuretreaktion.

[l-Leucyl]-hexaglycylglycin  $C_{20}H_{34}O_{10}N_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-hexaglycylglycin (S. 379) mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (E. F., *B.* 40, 1759). — Farbloses Pulver. Färbt sich bei raschem Erhitzen gegen  $200^\circ$  gelb, gegen  $250^\circ$  braun und zersetzt sich gegen  $300^\circ$ . Löslich in 14–15 Tln. heißem Wasser.  $[\alpha]_D^{25} + 6,34^\circ$  (0,2181 g in der äquimolekularen Menge n-Natronlauge und Wasser zu 3,4586 g gelöst). Löst sich in verd. Alkalien und in warmem Ammoniak. — Zeigt die Biuretreaktion.

[l-Leucyl]-oktaglycylglycin  $C_{28}H_{46}O_{14}N_{10} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-oktaglycylglycin (S. 379) mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei  $25^\circ$  (E. F., *B.* 40, 1761). — Farbloses Pulver. Färbt sich gegen  $280^\circ$  braun, gegen  $300^\circ$  schwarz. Sehr wenig löslich in Wasser. Ziemlich leicht löslich in sehr verd. Natronlauge, Soda und Ammoniak beim Erwärmen, sehr wenig in kalter verd. Salzsäure, leicht in konz. Salzsäure. — Gibt die Biuretreaktion.

[l-Leucyl]-glycyl-d-alanin  $C_9H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycyl-d-alanin (S. 384) mit 25%igem wäbr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, STEINGRÖVER, *A.* 365, 173). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Sintert gegen  $238^\circ$ ; F: ca.  $249^\circ$  (korr.) (Zers.); leicht löslich in Wasser, sehr wenig oder unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln;  $[\alpha]_D^{25} + 20,3^\circ$  (in Wasser; 0,2723 g in 2,7645 g Lösung) (E. F., *Str.*). Die wäbr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer und gibt mit Kalilauge und wenig Kupfersulfat eine violettblaue Färbung (E. F., *Str.*). — Abbau durch Pankreassaft und Darmsaft: ABDERHALDEN, KÖLLER, *H.* 54, 373, durch Hefepressaft: A., *K.*, *H.* 55, 425.

[l-Leucyl]-d-alanin  $C_9H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-d-alanin (S. 384) mit 25%igem wäbr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *B.* 39, 2916). Bei der partiellen Hydrolyse von Elastin (Syst. No. 4837) (ABDERHALDEN, *H.* 58, 375). — Bitter schmeckende, rechtwinklige Platten (aus Alkohol). F: ca.  $257^\circ$  (korr.); sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol, leichter in Methylalkohol (E. F.). Dreht in n-Natronlauge oder n-Salzsäure schwach nach links; für die 10%ige wäbr. Lösung beträgt die spezifische Drehung ungefähr  $+10^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} + 22,9^\circ$  (in Methylalkohol; 0,2928 g in 6,0886 g Lösung) (E. F.).

[l-Leucyl]-d-valin  $C_{11}H_{22}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-d-valin (S. 429) mit 25%igem wäbr. Ammoniak bei  $25^\circ$  (E. FISCHER, SCHMIDLER, *A.* 363, 153). — Wasserhaltige Krystalle (aus verd. Alkohol), die bitter und gleichzeitig etwas süß schmecken. Verliert das Krystallwasser teilweise beim Stehen an der Luft, wird bei 10-stdg. Trocknen bei  $95^\circ$  unter 15–20 mm Druck über Phosphor-pentoxid wasserfrei. Verliert beim raschen Erhitzen erst das Krystallwasser, beginnt gegen  $277^\circ$  (korr.) zu sintern und schmilzt gegen  $282^\circ$  (korr.) unter Zers. Ziemlich löslich in Wasser; löslich in 300 Tln. heißem absol. Alkohol.  $[\alpha]_D^{25} + 18,0^\circ$  (in Wasser; 0,1611 g lufttrockene Substanz in 1,4535 g Lösung).

Dimethyl-[l-leucin]-hydroxymethylat  $C_9H_{20}O_5N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$ . B. Das Salz  $KC_9H_{19}O_5N \cdot I = IN(CH_3)_2 \cdot C_9H_{19} \cdot CO_2K$  entsteht beim Behandeln

von Leucin mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und 3 Mol.-Gew. Kalilauge (KÖRNER, MENOZZI, G. 18, 353). Man verdunstet die Lösung zur Trockne und nimmt den Rückstand in absol. Alkohol auf. — Behandelt man eine wäbr. Lösung des Salzes  $\text{KC}_2\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{I}$  mit Silberoxyd, so erhält man nach Entfernung des Silberjodids eine stark alkalisch reagierende Lösung. Destilliert man aus dieser das Wasser ab und erhitzt den Rückstand auf  $120-130^\circ$ , so entstehen unter Entwicklung von Trimethylamin eine Säure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  und in geringer Menge Leucinsäure (Bd. III, S. 336). — Salze.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{I}$ . B. Das Salz  $\text{KC}_2\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{I}$  wird mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure in ein Perjodid übergeführt und dieses durch  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt. Kleine Prismen. Schmilzt bei  $191^\circ$  unter Entwicklung von Trimethylamin. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. —  $\text{KC}_2\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{I}$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig in kaltem Alkohol. Entwickelt oberhalb  $250^\circ$  Trimethylamin. —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Gelbe Krystalle. F:  $163^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Orangegelbe Krystalle. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem.

Formyl-l-leucin  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CHO})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man gibt zu einer Lösung von Formyl-dl-leucin (S. 451) in absol. Alkohol Bruzin, filtriert das zunächst auskrystallisierende Bruzin als das Formyl-d-leucins ab, dampft die alkoh. Mutterlange im Vakuum ein, löst den Rückstand in Wasser und zerlegt mit Natronlauge (E. FISCHER, WARBURG, B. 38, 4000; E. F., B. 39, 2928). Säulen oder Nadeln. Rhombisch sphenoidisch (v. WOLFF, B. 39, 2828). Besitzt die gleichen Eigenschaften wie das Formyl-d-leucin (S. 446).  $[\alpha]_D^{25} = -18,4^\circ$  (in absol. Alkohol; 1,3313 g in 11,8375 g Lösung) (E. F., W.). — Gibt beim Kochen mit 10%iger Salzsäure l-Leucin (E. F., W.).

Chloracetyl-l-leucin  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NCl} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus l-Leucin und Chloracetylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, STEINGÖRNER, A. 365, 167). — Prismen (aus Wasser); Tafeln (aus Alkohol). F:  $136^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Essigester und Aceton, schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = -14,4^\circ$  (in absol. Alkohol; 0,2693 g in 3,0474 g Lösung). — Gibt mit 25%igem wäbr. Ammoniak bei  $25^\circ$  Glycyl-l-leucin.

[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-l-leucin  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NBr} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus l-Leucin und d- $\alpha$ -Brom-propionylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, B. 40, 1765). — Spieße (aus Wasser). F:  $50-51^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol und Essigester, fast unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = -5,87^\circ$  (in n-Natronlauge; 0,3237 g in 4,2002 g Lösung). Die Lösungen in Alkohol oder Essigester sind rechtsdrehend, und zwar ist  $[\alpha]_D^{25} = +2,0^\circ$ .

[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-l-leucin  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{NBr} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus l-Leucin und d-Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, B. 39, 2918). — Doppelpyramiden (aus Äther). F:  $149^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther, schwer in Wasser und Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = +16,0^\circ$  (in Essigester; 0,6576 g in 6,5899 g Lösung).

[l- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-l-leucin  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{NBr} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus l-Leucin und l- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in 2n-Natronlauge (E. FISCHER, KÖLKER, A. 354, 42). — Säulen (aus Wasser). F:  $128^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Benzol, sehr wenig in Wasser.  $[\alpha]_D^{25} = -34,97^\circ$  (in Essigester; 1,2007 g in 11,6136 g Lösung),  $-52,40^\circ$  (in  $n/2$ -Natronlauge, 0,4496 g in 4,5143 g Lösung).

[l-Leucin]-N-carbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Calciumsalz entsteht, wenn man eine wäbr. Lösung von l-Leucin mehrmals abwechselnd mit Kohlendioxyd sättigt und mit Kalkmilch behandelt (SREFFEREN, H. 44, 91). —  $\text{CaC}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen der wäbr. Lösung unter Bildung von Calciumcarbonat.

In starker Salzsäure linksdrehende  $\alpha$ -Ureido-isobutyllessigsäure, Carbaminyll-leucin, [l-Leucin]-N-carbonsäure-amid  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus l-Leucin und Harnstoff in siedender wäbr. Lösung (LIPPICH, B. 41, 2979). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei  $188-189^\circ$  (im geschlossenen Capillarrohr). Löslich in ca. 1700 Tln. Wasser. Zeigt in ca. 40%iger Salzsäure mit der Zeit zunehmende Linksdrehung. War vielleicht teilweise racemisiert.

Die nachstehend aufgeführten Präparate von  $\alpha$ -Ureido-isobutyllessigsäure sind aus l-Leucin hergestellt worden; da indessen ihr optisches Verhalten nicht bekannt ist, so besteht die Möglichkeit, daß sie ganz oder teilweise zu dl- $\alpha$ -Ureido-isobutyllessigsäure (S. 452) racemisiert gewesen sind.

Präparat, aus l-Leucin und Kaliumcyanat in siedender wäBr. Lösung gewonnen. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 189°. Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 189° (LIPPICH, B. 41, 2982).

Präparat, aus l-Leucin und kohlensaurem Guanidin in siedendem Wasser gewonnen. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 188° (LIPPICH, B. 41, 2982).

Präparat, aus l-Leucin und Harnstoff durch Verschmelzen bei 130–135° gewonnen. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 200–210° unter Zers. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 140, 150).

Präparat, aus Carbonyl-[l-leucin]-äthylester (s. u.) durch Behandlung mit Ammoniak und nachfolgende Verseifung mit Natronlauge gewonnen. F: 200° (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 140, 859).

Präparat, aus l-Leucin und Harnstoff in siedendem Barytwasser gewonnen. Nadeln. Schmilzt beim raschen Erhitzen im geschlossenen Capillarrohr bei 189–190°. Löst sich bei 20° in ca. 1700 Tln. Wasser und in ca. 250 Tln. Alkohol; unlöslich in Äther (LIPPICH, B. 41, 2963; vgl. L., B. 39, 2954). —  $Cu(C_7H_{13}O_5N_2)_2 + 3 H_2O$ . Grüne rechteckige Tafeln (aus 50%igem Alkohol). —  $AgC_7H_{13}O_5N_2$ . Nadeln. —  $Ba(C_7H_{13}O_5N_2)_2 + 2 H_2O$ . Nadeln (aus 60%igem Alkohol).

Präparat, aus l-Leucin und Carbamidsäureisoamylester in siedendem Barytwasser gewonnen. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 189° (L., B. 41, 2978).

Optisch aktiver (P) N-Carboxymethyl-N'-[ $\alpha$ -carboxy-isoamyl]-harnstoff, Carbonyl-glycin-l-leucin  $C_7H_{13}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Carbonyl-glycin-äthylester  $OC \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und l-Leucin in verd. Natronlauge (MOREL, C. r. 143, 120). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 183° (Zers.). Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

Optisch aktiver (P) N,N'-Bis-[ $\alpha$ -carboxy-isoamyl]-harnstoff, Carbonyl-di-[l-leucin]  $C_{12}H_{21}O_8N_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH]_2CO$ . B. Man setzt Carbonyl-[l-leucin]-äthylester mit dem Natriumsalz des l-Leucins in Wasser bei 0° um und verseift den zunächst entstehenden Ester durch Aufkochen (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 140, 860). — Krystallisiert sehr schwer. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Äther und Benzol.

In salzsaurer Lösung rechtsdrehende  $\alpha$ -Guanidino-isobutylessigsäure, Guanyl-l-leucin  $C_7H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von l- $\alpha$ -Brom-isocaproensäure mit einer konz. Guanidinlösung bei 20° (RAMSAY, B. 42, 1138). — Ähnt in seinen Eigenschaften der entsprechenden inaktiven Verbindung (S. 452). Ist in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. Ist nicht in optisch reinem Zustande erhalten worden. — Gibt mit Barytwasser bei 100° l-Leucin.

$\alpha$ -Guanidino-isobutylessigsäure, Guanyl-leucin von unbekanntem optischem Verhalten  $C_7H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrmonatigem Stehen von 1 Tl. l-Leucin mit 6 Tln. Cyanamid und einigen Tropfen Ammoniak (DUVILLIER, C. r. 104, 1290). — Blätter. 1 Tl. löst sich bei 16° in 89 Tln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol. War vielleicht teilweise oder ganz racemisiert.

Optisch aktiver (P) N,N'-Bis-[ $\alpha$ -carbäthoxy-isoamyl]-harnstoff, Carbonyl-bis-[l-leucin-äthylester]  $C_{17}H_{29}O_8N_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH]_2CO$ . B. Aus äquimolekularen Mengen [l-Leucin]-äthylester und Chlorkohlenoxyd in Toluollösung bei 130° (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 140, 506). —  $Kp_{15}$ : 180–190°.

Carbonyl-[l-leucin]-äthylester  $C_9H_{17}O_5N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(N \cdot CO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus äquimolekularen Mengen [l-Leucin]-äthylester und Chlorkohlenoxyd in Toluollösung bei 130° (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 140, 505). — Fade riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe reizend wirken.  $Kp_{15}$ : 120–130°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig. Färbt sich beim Stehen allmählich rotbraun.

Glycyl-l-leucin  $C_8H_{15}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Chloracetyl-[l-leucin] (S. 443) mit 25%igem wäBr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, STEINGRÖVER, A. 365, 169). — Plättchen (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich von 234° an gelb (E. F., St.). Zersetzt sich gegen 242° (korr.) unter Aufschäumen (E. F., St.).  $[\alpha]_D^{25}$ : – 35,1° (in Wasser; 0,3538 g in 8,4156 g Lösung) (E. F., St.). — Abbau durch Hefepilzsaft und durch Darmsaft: ABDERHALDEN, BRAHM, H. 57, 344.

[ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycyl-l-leucin  $C_{14}H_{25}O_5N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Glycyl-l-leucin (s. o.) und  $\alpha$ -Brom-isocaprotylchlorid in n-Natronlauge (E. F., St., A. 365, 175). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 100–101° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton

und Essigester, heißem Benzol, sehr wenig in Wasser, Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : +29,1° (in Alkohol; 0,3326 g in 3,3625 g Lösung). — Gibt mit 25%igem wäßr. Ammoniak [l-Leucyl]-glycyl-leucin.

[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-leucin  $C_{18}H_{33}O_6N_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot [CO \cdot CH_2 \cdot NH]_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid und l-Leucin in Natronlauge (E. F., Str., A. 365, 177). — Nadeln (aus Wasser oder Essigester). Sintert gegen 179° (korr.), schmilzt bei 182° (korr.). Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reagiert sauer und schmeckt bitter.  $[\alpha]_D^{20}$ : +23,5° (0,1993 g in 2 ccm Wasser und 0,5 ccm n-Natronlauge). Die spezifische Drehung nimmt, wahrscheinlich infolge der Einw. des Alkalis, beim Stehen ab. — Gibt mit 25%igem wäßr. Ammoniak [l-Leucyl]-triglycyl-l-leucin.

[l-Leucyl]-triglycyl-l-leucin  $C_{18}H_{33}O_6N_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot [CO \cdot CH_2 \cdot NH]_3 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-leucin (s. o.) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. F., Str., A. 365, 179). — Amorph. Färbt sich gegen 213° gelb, sintert bei weiterem Erhitzen und zersetzt sich gegen 229° (korr.) unter Gasentwicklung. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.  $[\alpha]_D^{20}$ : +21,3° (in Wasser; 0,3772 g in 15,0697 g Lösung). Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer und schmeckt bitter. — Gibt mit Natronlauge und Kupfersulfat eine Rotfärbung.

[l-Leucyl]-glycyl-l-leucin  $C_{14}H_{27}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycyl-l-leucin mit 25%igem wäßr. Ammoniak (E. F., Str., A. 365, 176). — Krystallpulver. Zeigt im Schmelzpunkt und in der Löslichkeit große Ähnlichkeit mit der entsprechenden inaktiven Verbindung (S. 453). Ist in ammoniakalischer Lösung linksdrehend.

[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin  $C_{34}H_{60}O_{15}N_{13}Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [l-Leucyl]-oktaglycylglycin (S. 442) und [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid in Natronlauge (E. FISCHER, B. 40, 1762). — Körnig. Färbt sich bei raschem Erhitzen gegen 255° braun und zersetzt sich gegen 305°. Sehr wenig löslich in Wasser.

[l-Leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin  $C_{34}H_{60}O_{15}N_{14} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin (s. o.) mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, B. 40, 1762). — Farbloses Pulver. Wird gegen 235° braun. Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Wasser. Löslich in warmen sehr verd. Alkalien, ziemlich leicht löslich in warmen sehr verdünnten Mineralsäuren. — Gibt die Biuretreaktion.

[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-triglycyl-[l-leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin  $C_{46}H_{86}O_{21}N_{17}Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [l-Leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin (s. o.) und [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid in n-Natronlauge bei 0° (E. FISCHER, B. 40, 1763). — Körniger Niederschlag. Bräunt sich gegen 240°, zersetzt sich gegen 310° (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser.

[l-Leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin  $C_{46}H_{86}O_{21}N_{18} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-triglycyl-[l-leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin (s. o.) mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. FISCHER, B. 40, 1764). — Farbloses Pulver. Löslich in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in konz. Säuren. — Gibt die Biuretreaktion.

[d-Alanyl]-l-leucin  $C_9H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Aus [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-l-leucin mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei 24° (E. FISCHER, B. 40, 1766). Bei der partiellen Hydrolyse von Elastin (Syst. No. 4837) durch 70%ige Schwefelsäure bei 37° (E. F., ABDERHALDEN, B. 40, 3553; C. 1907 II, 645). — Vierseitige, schwach bitter schmeckende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 255–256° (korr.) unter Braunfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton.  $[\alpha]_D^{20}$ : –17,21° (in Wasser; 0,3311 g in 3,7750 g Lösung). — Wird durch Pankreas saft hydrolysiert (E. F., A., H. 51, 266).

[l-Leucyl]-l-leucin  $C_{11}H_{20}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-l-leucin (S. 443) mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, B. 89, 2918). — Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser oder heißem Alkohol). Schmilzt bei 270° (korr.) und geht dabei wahrscheinlich in das Anhydrid (Syst. No. 3587) über (E. F.). Dreht in wäßr. Lösung nach rechts, und zwar ist die spezifische Drehung ungefähr +7°; sehr viel geringer ist die Drehung in salzsaurer Lösung;  $[\alpha]_D^{20}$ : –13,36° (in n-Natronlauge; 0,3274 g aus Alkohol krystallisierte, im Vakuum über Phosphorperoxyd

getrocknete, noch wasserhaltige Substanz in 3,7144 g Lösung) (E. F.). — Wird durch Pancreassaft hydrolysiert (E. F., ABDERHALDEN, *H.* 51, 267).

[Carbäthoxy-l-leucyl]-l-leucin  $C_{17}H_{25}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus [l-Leucyl]-l-leucin und Chlorkohlensäureäthylester in n-Natronlauge (E. FISCHER, B. 39, 2920). — Plättchen (aus Essigester + Petroläther oder aus Äther). F: 149–150° (korr.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester.

b) *In wäßriger Lösung rechtsdrehende α-Amino-isobutylessigsäure, d-Leucin*  $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus l-α-Brom-isocaprinsäure (Bd. II, S. 330) mit 25%igem wäßr. Ammoniak (E. FISCHER, CARL, B. 39, 3998). Man zerlegt das Formyl-d-leucin (S. 451) in absol.-alkoh. Lösung mit Brucin in die opt.-akt. Komponenten, filtriert das sich zunächst ausscheidende Brucinsalz des Formyl-d-leucins ab, zerlegt es durch Natronlauge und verseift das erhaltene Formyl-d-leucin durch Kochen mit 10%iger Salzsäure oder durch Schütteln mit ca. 30%iger Bromwasserstoffsäure bei 37° (E. F., WARBURG, B. 38, 4003). Man zerlegt das Benzoyl-d-leucin (Syst. No. 920) mit Cinchonin in wäßr. Lösung in die optisch-aktiven Komponenten, zersetzt das sich zunächst ausscheidende Cinchoninsalz des Benzoyl-d-leucins durch Natronlauge und verseift das erhaltene Benzoyl-d-leucin durch Kochen mit 10%iger Salzsäure (E. F., B. 38, 2375, 2376). d-Leucin läßt sich ferner gewinnen aus dl-Leucin durch *Penicillium glaucum* (SCHULZE, BOSSE, *H.* 10, 138; SCH., LIKIERNIK, *H.* 17, 518). Bei der Spaltung von dl-Leucin durch Hefe unter Zusatz von Rohrzucker (F. EHRLICH, *Bio. Z.* 1, 25; C. 1906 II, 501, 1118). Beim Durchgang von dl-Leucin durch den Organismus des Kaninchens (WOHLGEMUTH, B. 38, 2065).

Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt in geschlossenen Capillarröhrchen bei 293° (F. E., *Bio. Z.* 1, 26). 1 Tl. löst sich bei 13° in 41 Tln. Wasser (SCH., L., *H.* 17, 520), bei 20° in 48 Tln. Wasser (F. E.). d-Leucin ist in wäßr. Lösung rechtsdrehend (F. E.).  $[\alpha]_D^{25} + 10,34^\circ$  (in Wasser;  $p = 2,08$ ) (F. E.). In salzsaurer Lösung ist es linksdrehend (SCH., B.), und zwar fanden E. FISCHER und WARBURG (B. 38, 4003) an einem aus Formyl-d-leucin gewonnenen d-Leucin  $[\alpha]_D^{25} - 15,6^\circ$  (in 20%iger Salzsäure; 0,6588 g in 14,8296 g Lösung) und F. EHRLICH (*Bio. Z.* 1, 26; C. 1906 II, 501) an einem aus dl-Leucin durch Spaltung mit Hefe gewonnenen d-Leucin  $[\alpha]_D^{25} - 15,40^\circ$  (in 20%iger Salzsäure;  $p = 3,66$ ). — d-Leucin wird durch 24-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure nicht racemisiert (EHRLICH, WENDEL, C. 1906 I, 1633). Gibt mit Nitrosylbromid die d-α-Brom-isocaprinsäure (Bd. II, S. 330) (E. F., B. 39, 2929). — d-Leucin besitzt süßen Geschmack (E. F., WARBURG, B. 38, 4005).

[d-Leucyl]-l-leucin  $C_{12}H_{21}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus [l-α-Brom-isocapronyl]-l-leucin (S. 443) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, KÖLKER, A. 354, 43). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 285° (korr.) und geht dabei teilweise in Leucinanhydrid (Syst. No. 3587) über.  $[\alpha]_D^{25} - 67,97^\circ$  (in n-Salzsäure; 0,6583 g in 6,9976 g Lösung). Verlauf der Verseifung durch 10%-ige Salzsäure: E. F., K., A. 354, 53.

Formyl-d-leucin  $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$ . B. Das Brucinsalz wird erhalten, wenn man zu einer absol.-alkoh. Lösung von Formyl-d-leucin Brucin hinzufügt; man zerlegt es mit Natronlauge (E. FISCHER, WARBURG, B. 38, 4000; E. F., B. 39, 2928). — Säulen. Rhombisch spheonoidisch (v. WOLFF, B. 39, 2928). Erweicht bei 137°; F: 141–144° (korr.);  $[\alpha]_D^{25} + 19,2^\circ$  (in Alkohol; 1,3347 g in 11,8965 g Lösung); wird beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von d-Leucin verseift (E. F., W.).

[d-α-Brom-isocapronyl]-d-leucin  $C_{12}H_{21}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Darst. und Eigenschaften wie beim [l-α-Brom-isocapronyl]-l-leucin (S. 443).  $[\alpha]_D^{25} + 34,70^\circ$  (in Essigester; 0,8298 g in 7,5106 g Lösung),  $+ 52,46^\circ$  (in n<sub>s</sub>-Natronlauge; 0,7010 g in 7,071 g Lösung) (E. FISCHER, KÖLKER, A. 354, 45).

[l-α-Brom-isocapronyl]-d-leucin  $C_{12}H_{21}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Oktaederähnliche Krystalle (aus Wasser oder Äther).  $[\alpha]_D^{25} - 15,82^\circ$  (in Essigester; 1,5588 g in 14,6956 g Lösung) (E. FISCHER, KÖLKER, A. 354, 47).

In salzsaurer Lösung linksdrehende α-Guanidino-isobutylessigsäure, Guanyl-d-leucin  $C_7H_{13}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C(=NH) \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von d-α-Brom-isocaprinsäure mit einer konz. Guanidindlösung bei 20° (RAMSAY, B. 43, 1139).

[l-Leucyl]-d-leucin  $C_{12}H_{21}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Darst. und Eigenschaften wie beim [d-Leucyl]-l-leucin (s. o.). Löslich in ca. 65 Tln.

Wasser von 25°, in ca. 40 Tln. heißem Wasser; leicht löslich in heißem Methylalkohol, löslich in Alkohol (E. F., K., A. 354, 46).  $[\alpha]_D^{25}$ : 68,95° (in n-Salzsäure; 0,6723 g in 6,9445 g Lösung).

[d-Leucyl]-d-leucin  $C_{12}H_{24}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus [1- $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-d-leucin (S. 446) mit 25%igem wäbr. Ammoniak bei 25° (E. F., K., A. 354, 48). — Löslich in ca. 54 Tln. Wasser von 25°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +13,16° (in n-Natronlauge; 0,3093 g in 3,5868 g Lösung).

c) *Inaktive  $\alpha$ -Amino-isobutylelessigsäure, dl-Leucin*  $C_6H_{12}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. SCHULZE, LIKIERNIK, B. 24, 670; H. 17, 516. — B. Durch Umsetzung von Isovaleraldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Verseifung des Reaktionsproduktes durch Salzsäure (LIMPRICHT, A. 94, 243; HÜFNER, J. pr. [2] 1, 10; SCHULZE, LIKIERNIK, H. 17, 516). Bei 12-stdg. Erhitzen von Isobutylhydantoin (Syst. No. 3587) mit Barytwasser auf 100° (PINNER, SPILKER, B. 22, 696). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von  $\alpha$ -[Benzoylimino]-isobutylelessigsäure (erhältlich aus Isobutyraldehyd und Hippursäure) (Syst. No. 921) mit konz. wäbr. Ammoniak auf 150–170° (ERLENMEYER, KUNLIN, A. 316, 154). Durch Reduktion des  $\alpha$ -Oximino-isocaproonsäure-äthylesters (Bd. III, S. 690) in Äther mit Aluminiumamalgam (BOUVEAULT, LOCQUIN, Bl. [3] 31, 1181). Beim Erhitzen von l-Leucin mit Barytwasser im geschlossenen Gefäß auf 150–160° (SCHU., BOSSHARD, B. 18, 389; H. 10, 135). Beim Erhitzen von l-Leucin mit Bleioxyd und Wasser unter Druck auf 165° (E. FISCHER, B. 33, 2372). Beim Erhitzen von Conglutin (Syst. No. 4812) mit Barytwasser auf 150–160° (SCHU., B. 17, 1610; H. 9, 111).

*Darst.* Man sättigt eine Lösung von 50 g Isovaleraldehyd in 100 ccm absol. Äther mit trockenem Ammoniak, trennt das bei der Reaktion sich bildende Wasser im Scheidetrichter ab, dampft die äther. Lösung nach dem Durchschütteln mit Kaliumcarbonat und nach dem Filtrieren im Vakuum bei höchstens 20° ein, suspendiert den Rückstand von Isovaleraldehyd-Ammoniak in Wasser und trägt allmählich 36 ccm 50%ige Blausäure ein. Nach 12-stdg. Stehen fügt man 400 ccm Salzsäure (D: 1,19) und 200 ccm Wasser hinzu, bringt den sich ausscheidenden Niederschlag durch Kochen in Lösung, setzt noch 200 ccm Wasser hinzu, kocht weitere 2 Stdn. und verdampft dann zur Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbade. Man erwärmt nun den Rückstand mit etwa 60 ccm Wasser, übersättigt schwach mit Ammoniak, filtriert nach dem Erkalten das Leucin ab und wäscht es mit kaltem Wasser salmiakfrei. Zur weiteren Reinigung löst man das Leucin in heißem Wasser, kocht mit Tierkohle und läßt durch Abkühlen auskristallisieren. Weitere Mengen gewinnt man aus den Mutterlaugen durch Eindampfen oder durch Fällen mit Alkohol (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 91). — Man gibt zu einer Lösung von 100 g Isovaleraldehyd in 1 Liter Äther 80 g gepulvertes Cyankalium und dann tropfenweise 96 ccm konz. Salzsäure. Nach 24 Stdn. gießt man die ätherische Lösung ab, dampft sie im Vakuum bei 20° ein, gibt zu dem zurückbleibenden Öl 220 ccm 10%iges alkoh. Ammoniak und überläßt das Gemisch 4–5 Tage sich selbst. In die Reaktionsflüssigkeit trägt man unter Kühlung 300 ccm konz. Salzsäure und nach einigem Stehen dasselbe Volum verd. Salzsäure ein. Man erwärmt das Gemisch zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade, kocht darauf zweimal unter Zusatz von Wasser auf direktem Feuer auf ein kleines Volum ein, behandelt heiß mit Tierkohle, filtriert, konzentriert das Filtrat im Vakuum und dampft nach nochmaliger Aufnahme mit Wasser vollständig ein. Man löst nun die zurückbleibende Krystallmasse in wenig Wasser, fügt vorsichtig Ammoniak hinzu und kristallisiert das sich ausscheidende Leucin aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um (F. EHRLICH, B. 40, 2559 Anm.). Geht man von käuflichem, d-Valeraldehyd enthaltendem Isovaleraldehyd aus, so erhält man neben dem Leucin auch d-Isoleucin und d-Alloisoleucin (F. E., B. 40, 2559).

*Blättchen* (aus Wasser). Schmilzt beim raschen Erhitzen im geschlossenen Capillarrohr bei 293–295° (korr.) unter Zers. (E. FISCHER, B. 33, 2373). Geschwindigkeit der Sublimation im Vakuum: KEMPF, J. pr. [2] 78, 241, 258. 1 Tl. löst sich bei 15° in 105,9 Tln. Wasser (SCHU., LIK., H. 17, 517). Sehr wenig löslich in Alkohol (BOU., Loc., Bl. [3] 31, 1182). — Gibt mit der äquimolekularen Menge unterchlorigsaurem Natrium in der Kälte N-Chlorleucin-natrium, welches beim Erwärmen in wäbr. Lösung in Isovaleraldehyd, NaCl,  $NH_3$  und  $CO_2$  zerfällt (LANGHELD, B. 42, 393, 2365 Anm. 4, 2369; D. R. P. 226226; C. 1910 II, 1104). Bindung von Kohlendioxyd durch Leucin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 431. — Läßt man Penicillium glaucum auf einer Lösung von dl-Leucin wachsen, so wird das l-Leucin assimiliert, während das d-Leucin nicht angegriffen wird (SCHU., BOSS., H. 10, 138). Verfüttert man dl-Leucin an Kaninchen, so wird das l-Leucin im Organismus zerstört, während das d-Leucin unverändert im Harn ausgeschieden wird (WOLFGEMUTH, B. 38, 2065). Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, SAMUELY, H. 47, 346; ABD., SCHITTENHELM, H. 51, 329.



$Cu(C_6H_{13}O_2N)_2$ . Blaue Krystalle (HÜFNER, *J. pr.* [2] 1, 12). —  $C_6H_{13}O_2N + HNO_3$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (HÜ., *J. pr.* [2] 1, 12).

**dl-Leucin-äthylester**  $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von dl-Leucin (E. FISCHER, *B.* 34, 444). Durch Reduktion von  $\alpha$ -Oximino-isocaproinsäure-äthylester in Alkohol oder Äther mit Natriumamalgam (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 31, 1176, 1180). Beim Erhitzen von salzsaurem [l-Leucin]-äthylester (S. 441) im geschlossenen Rohr auf etwa 200° (RÖHMANN, *B.* 30, 1981). — Unangenehm riechendes Öl.  $K_{p12}$ : 83,5°;  $K_{p15}$ : 88°;  $K_{p41}$ : 196° (E. F.);  $K_{p16}$ : 94° (B., L.);  $K_{p18}$ : 84,5°;  $K_{p22}$ : 92° (KRAUSE, *M.* 29, 1120).  $D^{17}_D$ : 0,929 (E. F.);  $D^{17}_D$ : 0,9765 (B., L.). Löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 23 Tln. Wasser; mit Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin in jedem Verhältnis mischbar (E. F.). — Wird beim Kochen mit Wasser unter Bildung von dl-Leucin verseift (E. F.). Gibt beim Erhitzen mit dl-Valinäthylester im geschlossenen Rohr auf 180–190° die Verbindung  $(CH_3)_2CH \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (Syst. No. 3587) (K.). — Wird durch Pankreasferment asymmetrisch verseift unter Bildung von l-Leucin und [d-Leucin]-äthylester (WARBURG, *B.* 38, 187; *H.* 48, 205). — Hydrochlorid. *F.*: 112° (R.). — d-Weinsaures Salz. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). *F.*: 145° (korr.) (E. F.). Löslich in etwa 5 Tln. siedendem absol. Alkohol und in etwa 75 Tln. absol. Alkohol von 25° (K.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**dl-Leucin-propylester**  $C_9H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . *B.* Aus dl-Leucin und Propylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (WARBURG, *H.* 48, 211). —  $K_{p12}$ : 95–96° (korr.). — Wird durch Pankreatin in [d-Leucin]-propylester und l-Leucin gespalten.

**dl-Leucylchlorid**  $C_8H_{15}ONCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COCl$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man dl-Leucin mit Acetylchlorid übergießt und  $PCl_5$  hinzufügt (E. FISCHER, *B.* 38, 615). —  $C_8H_{15}ONCl + HCl$ . Krystalle. Zersetzt sich bei ziemlich hoher Temp. Gibt mit Wasser dl-Leucin und Salzsäure. Löst sich leicht in kaltem Alkohol unter Bildung von dl-Leucinester.

**dl-Leucin-amid**  $C_8H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dl-Leucinester und verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (KÖNIGS, MYLO, *B.* 41, 4438). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 106–107°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, ziemlich in kaltem Wasser, leicht in heißem Benzol. — Wird durch  $HgCl_2$  und Phosphorwolframsäure gefällt. Gibt mit alkal. Kupferlösung eine violette Färbung.

**dl-Leucyl-glycin**  $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dl- $\alpha$ -Brom-isocaproonyl-glycin (S. 356) mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BRUNNER, *A.* 340, 144; vgl. E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 96). Bei der partiellen Hydrolyse von Elastin (Syst. No. 4837) durch siedendes Barytwasser (ABDERHALDEN, *H.* 62, 315). — Bitter schmeckende Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 243° (korr.) unter Zers. (E. F., BR.). Löslich in der 15-fachen Menge heißen Wassers; fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (E. F., BR.). — Bindung von Kohlendioxyd durch Leucylglycin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* 54, 443. — Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, BABKIN, *H.* 47, 391, des Kaninchens: ABD., KAUTZSCH, *H.* 48, 557. Abbau durch Hefepreßsaft: ABD., CAEMMERER, PINOUSSOHN, *H.* 59, 293, durch den Preßsaft von Psalliotia campestris: ABD., RILLIET, *H.* 55, 395, durch den Preßsaft keimender Samen des Weizens und der Lupinen: ABD., SCHITTENHELM, *H.* 49, 26, durch das wäßr. Extrakt von Rinderleber: ABD., TERBUUCHI, *H.* 47, 466, durch den Preßsaft der Rinderleber, Rindermuskeln: ABD., TERBUUCHI, *H.* 49, 2, 4, durch die Preßsäfte aus Muskel, Niere, Leber von Kaninchen: ABD., HUNTER, *H.* 48, 537. — Basisches Kupfersalz  $O(CuC_8H_{15}O_2N)_2 + H_2O$ . Tiefblaue Krystalle. Verliert im Vakuum bei 80° 1 Mol. Wasser. Löslich in 60–70 Tln. Wasser; in absol. Alkohol und Aceton so gut wie unlöslich; etwas löslich in heißem Methylalkohol (E. FISCHER, BRUNNER, *A.* 340, 145).

**dl-Leucyl-glycylchlorid**  $C_8H_{15}O_2N_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus dl-Leucyl-glycin in Acetylchlorid mit Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, *B.* 38, 2919). —  $C_8H_{15}O_2N_2Cl + HCl$ . Fest.

**dl-Leucyl-glycyl-glycin**  $C_{10}H_{18}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von dl- $\alpha$ -Brom-isocaproonyl-glycyl-glycin (S. 372) mit hochkonzentriertem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* 36, 2990). — Wetzsteinförmige Krystalle (aus Wasser und Alkohol). Schmilzt nach vorheriger Verfärbung bei 235° (korr.) unter Zers. (E. F.). Löslich in 2½ Tln. kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (E. F.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1335,9 Cal.

(E. F., WREDE, C. 1904 I, 1548). — Abbau im Organismus des Kaninchens: ABDEHOLDEN, KAUTZSCH, H. 48, 557. Abbau durch Pankreasferment: E. F., ABD., C. 1905 I, 924; H. 46, 66, durch Rinderleberpreßsaft (ABD., RONA, H. 49, 31).

dl-Leucyl-glycyl-glycin-äthylester  $C_{12}H_{22}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus salzsaurem dl-Leucyl-glycylchlorid (S. 448) mit Glycin-äthylester in Äther (E. FISCHER, B. 38, 2922). Aus dl-Leucyl-glycyl-glycin (S. 448) und Alkohol durch HCl (E. F., B. 36, 2991). Aus salzsaurem dl-Leucyl-glycyl-glycylchlorid (s. u.) mit Alkohol (E. F., B. 38, 2919). — Öl. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aceton, sehr wenig in Äther und Petroläther (E. F., B. 36, 2992). Beim Erhitzen mit hochkonz. Ammoniak auf 100° entsteht ein öliges Prod., vielleicht das dem Ester entsprechende Amid (E. F., B. 36, 2992). —  $C_{12}H_{22}O_4N_3 + HCl$ . Nadeln. Sintert beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 220° (korr.) und schmilzt bei wenig höherer Temp. (etwa 230°) unter Zers. (E. F., B. 38, 2938). Sehr leicht löslich in Wasser (E. F., B. 36, 2992).

dl-Leucyl-glycyl-glycylchlorid  $C_{10}H_{18}O_3N_3Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Das salzsaure Salz entsteht aus dl-Leucyl-glycyl-glycin (S. 448) in Acetylchlorid mit Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, B. 38, 2919). —  $C_{10}H_{18}O_3N_3Cl + HCl$ . Pulver. Gibt mit Alkohol den entsprechenden Äthylester.

dl-Leucyl-diglycylglycin  $C_{12}H_{22}O_5N_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus salzsaurem dl-Leucyl-glycyl-glycylchlorid (s. o.) mit Glycinäthylester in Chloroform (E. F., B. 38, 2925). Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-diglycylglycin (S. 375) mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. F., B. 38, 611). — Nadelchen (aus Wasser + absol. Alkohol). Schmilzt bei 233° (korr.) unter vorheriger Dunkelfärbung; sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol; zeigt mit Alkali und Kupfersulfat Biuret-färbung (E. F., B. 38, 612).

dl-Leucyl-tetraglycylglycin  $C_{16}H_{28}O_7N_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-tetraglycylglycin (S. 378) und hochkonzentriertem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. F., B. 38, 460). — Weißes Pulver. Bräunt sich bei 225° (korr.), schmilzt partiell unter starkem Schäumen gegen 240° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. Zeigt starke Biuretfärbung.

dl-Leucyl-pentaglycylglycin  $C_{18}H_{31}O_8N_7 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-pentaglycylglycin (S. 379, Z. 8 v. o.) und hochkonzentriertem wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (E. F., B. 39, 461). — Farbloses körniges Pulver. Färbt sich von ca. 220° an gelb, dann braun. Zersetzt sich gegen 270° vollständig. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. Zeigt die Biuretfarbe sehr stark.

dl-Leucyl-hexaglycylglycin  $C_{20}H_{34}O_9N_8 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-hexaglycylglycin (S. 379) mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (E. F., B. 39, 2900). — Amorphes Pulver (aus Wasser). Hat nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum die Zusammensetzung  $C_{20}H_{34}O_9N_8 + H_2O$ . Verliert bei 120° im Vakuum noch an Gewicht, färbt sich aber dabei schwach gelb. Beginnt beim raschen Erhitzen gegen 200°, gelb zu werden, färbt sich später braun und zersetzt sich gegen 280–290° vollständig. Sehr wenig löslich in kalter stark verd. Salzsäure. Leicht löslich in verd. Alkalien, weniger in Ammoniak. — Zeigt die Biuretreaktion sehr stark.

dl-Leucyl-oktaglycylglycin  $C_{24}H_{40}O_{11}N_{10} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-oktaglycylglycin (S. 379, Z. 17 v. u.) und verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. F., B. 39, 2903). — Pulver. Hat nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° die Zusammensetzung  $C_{24}H_{40}O_{11}N_{10} + H_2O$ . Färbt sich von 255° (korr.) an gelb, dann braun und wird gegen 290° (korr.) schwarz. Schwer löslich in Wasser; sehr wenig in verd. Salzsäure, leicht in kalter rauchender Salzsäure (D: 1,19), schwer in Ammoniak. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Glycin und dl-Leucin. Zeigt die Biuretreaktion stark.

dl-Leucyl-dekaglycylglycin  $C_{28}H_{46}O_{13}N_{12} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_{10} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-dekaglycylglycin (S. 379, Z. 17 v. u.) und verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. F., B. 39, 2906). — Lockeres, fast farbloses Pulver. Hat nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° die Zusammensetzung  $C_{28}H_{46}O_{13}N_{12} + H_2O$ . Hat keinen Schmelzpunkt. Sehr wenig löslich in Wasser; leicht in kalter rauchender Salzsäure. — Versetzt man die Lösung des Leucyldekaglycylglycins in warmem, sehr verd. Ammoniak mit einer gesättigten Ammoniumsulfat-Lösung, so entsteht sofort ein starker Niederschlag, der sich erst in überschüssigem Ammoniak beim starken Verdünnen mit Wasser wieder auflöst. Die Lösung in Alkali schäumt sehr stark. Zeigt die Biuretreaktion sehr stark.

**Inakt. Leucyl-alanin**  $C_9H_{19}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . (Möglichlicherweise ein Gemisch von zwei Diastereoisomeren; vgl. E. FISCHER, A. 340, 125.) *B.* Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-alanin (S. 395) mit 25%igem wäbr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. F., WARBURG, A. 340, 160). — Platten (aus Wasser). Schmilzt gegen 248° (korr.) unter Anhydrid-Bildung; unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Benzol; löslich in 60 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temp., in heißem Wasser nicht viel leichter löslich; die wäbr. Lösung löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe (E. F., W.). — Bei der Spaltung durch Trypsin erhält man l-Leucin, d-Alanin und [d-Leucyl]-l-alanin (E. F., BERGELL, B. 37, 3105).

**Inakt. Leucyl-alanyl-glycin A**  $C_{11}H_{21}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Diastereoisomer mit dem Leucyl-alanyl-glycin B (s. u.). — *B.* Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-alanyl-glycin A (S. 395) und 25%igem wäbr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, AXHAUSEN, A. 340, 134). — Fast geschmacklose Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: 259° (korr.) (Zers.). Löslich in 30 Tln. heißem Wasser, schwerer in Alkohol, in Äther fast unlöslich. Die wäbr. Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer. Die alkal. Lösung gibt mit wenig Kupfersalz eine violett-blaue Färbung.

**Inakt. Leucyl-alanyl-glycin B**  $C_{11}H_{21}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Diastereoisomer mit dem Leucyl-alanyl-glycin A (s. o.). — *B.* Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-alanyl-glycin B (S. 395) und 25%igem wäbr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. F., A., A. 340, 135). — Prismen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen 233° (korr.). Löslich in der 10-fachen Menge heißen Wassers.

**Inakt. Leucyl-alanyl-alanin A**  $C_{11}H_{21}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Diastereoisomer mit dem Leucyl-alanyl-alanin B (s. u.). — *B.* Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-alanyl-alanin A (S. 400) und wäbr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, KAUTZSCH, B. 38, 2381). — Fast geschmacklose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 266° (korr.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren und Eisessig. Die wäbr. Lösung reagiert schwach sauer. Gibt mit Natronlauge und Kupfersulfat eine Violettfärbung.

**Inakt. Leucyl-alanyl-alanin B**  $C_{11}H_{21}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Diastereoisomer mit dem Leucyl-alanyl-alanin A (s. o.). — *B.* Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-alanyl-alanin B (S. 400) und 25%igem wäbr. Ammoniak bei 75° (E. F., K., B. 38, 2381). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. —  $Cu(C_{12}H_{22}O_4N_3)_2$ . Dunkelblau. Amorph. Löslich in heißem Alkohol.

**Inakt. Leucyl- $\beta$ -amino-buttersäure**  $C_{10}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus inakt.  $\beta$ -[ $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl-amino]-buttersäure (S. 412) und 25%igem wäbr. Ammoniak bei 25° (KAY, A. 362, 350). — Krystallpulver. F: 232° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Methyl- und Äthylalkohol. — Geht beim Schmelzen in die Verbindung  $(C_{10}H_{19}O_3N_2)_n$  (s. u.) über. — Basisches Kupfersalz  $O(CuC_{10}H_{19}O_3N_2)_2$ . Tiefblaue rhombenähnliche Platten oder sechseckige Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe. Verliert beim Trocknen bei 130° unter 15 mm Druck erheblich an Gewicht.

Verbindung  $(C_{10}H_{19}O_3N_2)_n$ . *B.* Aus inakt. Leucyl- $\beta$ -amino-buttersäure bei 225° (KAY, A. 362, 351). — Schwach gelbes Pulver. F: 197–198° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, weniger in Aceton, Essigester und Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien.

**Inakt.  $\alpha$ -Methylamino-isobutylessigsäure, Methyl-dl-leucin**  $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus wäbr. Methylamin und dl- $\alpha$ -Brom-isocapro-nylsäure bei Zimmertemperatur (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 190). — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). Sublimiert, ohne zu schmelzen. — Verhalten im Tierkörper: F., B. Ph. P. 11, 191.

**[Methyl-dl-leucyl]-glycin**  $C_9H_{19}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-glycin (S. 356) und wäbr. Methylamin-Lösung (E. FISCHER, GLUUD, A. 369, 250). — Prismen oder fast rechteckige Platten (aus Wasser). Schmilzt gegen 225° (korr.) unter Bildung des Anhydrids (Syst. Nr. 3587). Löslich in etwa 12 Tln. heißem Wasser, sehr wenig löslich oder unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Schmeckt schwach bitter.

**[Dimethyl-dl-leucyl]-glycin**  $C_{10}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [dl- $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-glycin und wäbr. Dimethylaminlösung (E. F., GL., A. 369, 253). — Prismen oder rechteckige Platten mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (aus Essigester). Schmilzt wasserhaltig bei 97° (korr.). Wird bei 100° unter 12–15 mm Druck wasserfrei. Die wasserfreie Substanz gibt gegen 160° eine farblose Schmelze und zersetzt sich gegen

220° unter Bildung von Dimethylamin und Wasser. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, heißem Essigester, löslich in heißem Chloroform, sehr wenig löslich in Benzol und Äther. — Schmeckt bitter. — Basisches Kupfersalz  $O(CuC_9H_{19}O_2N)_2 + H_2O$ . Dunkelblaue rhombenähnliche oder sechseckige Täfelchen. Das Krystallwasser entweicht im Vakuum bei 100°.

**Inakt.  $\alpha$ -Äthylamino-isobutylelessigsäure-nitril, Äthyl-dl-leucin-nitril**  $C_8H_{16}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CN$ . *B.* Man behandelt das aus Isovaleraldehyd, Natriumdisulfittlösung und Äthylamin entstehende Prod. mit Kaliumcyanid (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4093). —  $K_{p11}$ : 83,5–84°.

**Inakt.  $\alpha$ -Diäthylamino-isobutylelessigsäure-nitril, Diäthyl-dl-leucin-nitril**  $C_{10}H_{20}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CN$ . *B.* Man behandelt das aus Isovaleraldehyd, Natriumdisulfittlösung und Diäthylamin entstehende Prod. mit Kaliumcyanid (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4089). — Unangenehm riechendes Öl.  $K_{p11}$ : 88,5–89°.

**Formyl-dl-leucin**  $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dl-Leucin und wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbade (E. FISCHER, WARBURG, *B.* 38, 3998; E. F., *B.* 39, 2928). — Säulen (aus Wasser). Rhombisch holoeidrisch (v. WOLFF, *B.* 39, 2928). Zeigt keinen konstanten Schmelzpunkt; wird bei 112° weich und schmilzt bei 115–116° (korr.); sehr leicht löslich in absol. Alkohol und heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Essigester, ziemlich schwer in Äther, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther; leicht löslich in Alkalien und Ammoniak (E. F., W.). — Wird durch Brucin in die optisch aktiven Formen gespalten (E. F., W.). Gibt mit  $PCl_5$  in Acetylchlorid Formylleucylchlorid  $C_6H_9 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot COCl$  (E. F., W.).

**Acetyl-dl-leucin**  $C_8H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen von dl-Leucin-äthylester mit Acetanhydrid und nachfolgende Verseifung mit Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 34, 449). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 161° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther.

**Chloracetyl-dl-leucin**  $C_8H_{14}O_3NCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dl-Leucin und Chloracetylchlorid (E. FISCHER, WARBURG, *A.* 340, 157). — Rhombenähnliche Tafeln (aus Wasser). *F.*: 142° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

**Inakt. Chloracetyl-leucyl-alanin**  $C_{11}H_{19}O_4N_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus inakt. Leucyl-alanin (S. 450) und Chloracetylchlorid in Natronlauge (E. F., W., *A.* 340, 164). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 158–161° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, schwerer in Benzol; im kristallinen Zustand schwer löslich in Äther.

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-leucine**  $C_9H_{16}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ . *B.* Ein Gemisch von zwei diastereoisomeren Brompropionylleucinen entsteht aus dl-Leucin und dl- $\alpha$ -Brom-propionylbromid in Natronlauge; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, in welchem sich die A-Verbindung schwerer als die B-Verbindung löst (E. F., W., *A.* 340, 152).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-leucin A**  $C_9H_{16}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ . Plättchen (aus Wasser). *F.*: 147–150° (korr.); leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform, etwas schwerer in heißem Benzol und Toluol, fast unlöslich in Petroläther (E. F., W.).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-leucin B**  $C_9H_{16}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ . *F.*: 113–118° (korr.) (E. F., W.).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-leucyl-glycin**  $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dl-Leucyl-glycin (S. 448), und dl- $\alpha$ -Brom-propionylbromid in Natronlauge (E. FISCHER, BRUNNER, *A.* 340, 149). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 165° (korr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in heißem Essigester, sehr wenig in Äther, kaltem Wasser, heißem Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Schmeckt bittersauer und zusammenziehend.

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-leucine**  $C_{12}H_{22}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Ein Gemisch von zwei diastereoisomeren Bromisocapronylleucinen entsteht aus dl-Leucin und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 37, 2492; E. F., KOELKER, *A.* 354, 40, 50); man trennt durch Ausziehen mit warmem Äther, in welchem die B-Verbindung leichter löslich ist (E. F., K.).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-leucin A**  $C_{12}H_{22}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Vierseitige Tafeln (aus Aceton + Petroläther). *F.*: 188° bis 189° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, Wasser und Ligroin (E. F.). Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak (E. F.). — Gibt mit wäBr. Ammoniak inakt. Leucylleucin A (E. F.; E. F., K., *A.* 354, 40).

Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-leucin  $B\ C_{13}H_{23}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Säulen (aus Äther). F: 115–116° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, löslich in ca.  $3\frac{1}{2}$  Vol. heißem Äther (E. F., K., A. 354, 50).

Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-leucyl-glycyl-glycin  $C_{16}H_{25}O_5N_3Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Leucyl-glycyl-glycin (S. 448) und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in Natronlauge (E. FISCHER, B. 37, 2505). — Krystalle (aus Essigester + Äther). F: 161–162° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Essigester, schwer in Chloroform, Äther und Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit wäbr. Ammoniak auf 100° Dileucylglycylglycin (S. 454).

Carbomethoxy-dl-leucin, dl-Leucin-N-carbonsäuremethylester  $C_8H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Leucin, Chlorameisensäuremethylester, Natronlauge und Soda (LEUCHS, GEIGER, B. 41, 1725). — Dickes Öl. Gibt mit Thionylchlorid bei 40° das entsprechende Säurechlorid.

Inakt.  $\alpha$ -Ureido-isobutyllessigsäure, Carbaminyldl-leucin, dl-Leucin-N-carbonsäure-amid  $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Isobutylhydantoin (Syst. No. 3587) mit Barytwasser (PINNER, SPILKER, B. 22, 696). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei 200° und geht dabei hauptsächlich in Isobutylhydantoin über (P., Sr.). —  $Ba(C_7H_{13}O_3N_2)_2$ .

$\alpha$ -Ureido-isobutyllessigsäuren  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$  von fraglichem optischem Verhalten s. S. 443 u. 444.

Inakt.  $\alpha$ -Guanidino-isobutyllessigsäure, Guanyldl-leucin  $C_{11}H_{15}O_3N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CO_2H$ . B. Aus dl- $\alpha$ -Brom-isocapronsäure und wäbr. Guanidinlösung bei 60° (RAMSAY, B. 41, 4390). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei raschem Erhitzen gegen 240° (korr.), schmilzt gegen 242–243° (korr.) unter starkem Schäumen. Fast unlöslich in Alkohol, Äther. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Sulfat. Prismen. Zersetzt sich gegen 182–185° (korr.). — Nitrat. Nadeln. Zersetzt sich gegen 177–180° (korr.).

Über ein Guanyldleucin  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CO_2H$ , dessen optisches Verhalten fraglich ist, s. S. 444.

Inakt.  $\alpha$ -Ureido-isobutyllessigsäure-äthylester, Carbaminyldl-leucin-äthylester  $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aussalzsäurem dl-Leucin-äthylester und Kaliumcyanat (BOUVEAULT, LOCQUIN, Bl. [3] 31, 1181). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 92–93°.

Carbäthoxy-dl-leucin-amid  $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dl-Leucin-amid (S. 448), Chlorameisensäureäthylester und Soda (KÖNIGS, MYLO, B. 41, 4438). — Krystallbenzolhaltige Nadeln (aus Benzol). Verliert das Benzol im Vakuum bei 100°. Schmilzt bei 108° (korr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Wasser. — Gibt mit  $n/2$ -Natronlauge Isobutylhydantoin.

Carbäthoxy-dl-leucyl-glycin  $C_{11}H_{20}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Leucyl-glycin (S. 448) in Natronlauge mit Chlorameisensäure-äthylester und Soda (E. FISCHER, BRUNNER, A. 340, 147). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 127° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, in heißem Wasser, Chloroform, Toluol, sehr wenig in Äther, kaltem Wasser, Chloroform und Toluol, fast unlöslich in Petroläther.

Inakt. Carbäthoxy-leucyl-alanin  $C_{12}H_{22}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. Leucyl-alanin (S. 450), Chlorameisensäureäthylester und Natronlauge oder Soda (E. FISCHER, WARBURG, A. 340, 162). — Tafeln (aus Wasser). F: 166–168° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Essigester und heißem Wasser, in Chloroform, Äther, Petroläther.

Inakt. Imino-essigsäure- $\alpha$ -isocapronsäure, Carboxymethyl-dl-leucin, dl-Leucin-N-essigsäure  $C_8H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Kochen des dl-Leucinnitril-N-essigsäureäthylesters (s. u.) mit Salzsäure; man zerlegt das salzsaure Salz mit Bleioxyd (STADNIKOW, Z. 41, 895; C. 1909 II, 1869). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210–215°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton. —  $C_8H_{15}O_4N + HCl$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 220–221°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser.

Inakt. [Imino-essigsäure- $\alpha$ -isocapronsäure]-diäthylester, [dl-Leucin-N-essigsäure]-diäthylester  $C_{12}H_{23}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dl-Leucin-N-essigsäure durch Veresterung (Str., Z. 41, 897; C. 1909 II, 1869). — Flüssig.  $Kp_{16}$ : 146°;  $D_4^{20}$ : 0,9997;  $n_D^{20}$ : 1,4362 (Str., Z. 41, 913, 914; C. 1909 II, 1988).

dl-Leucinnitril-N-essigsäureäthylester  $C_{10}H_{19}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus salzsaurem Glycinäthylester, Kaliumcyanid und einer äther. Lösung von Isovaleraldehyd unter Zusatz von etwas Wasser (Str., Z. 41, 894; C. 1909 II,

1869). — Betäubend riechendes Öl.  $Kp_{18}$ : 141–151° (Zers.). —  $C_{10}H_{18}O_3N_2 + HCl$ . Kristallinisch. Zersetzungspunkt: 142°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Imino-diisocaprönsäure-dinitril, inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Imino-diisocapronitril  $C_{14}H_{24}N_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN)]_2NH$ . B. Entsteht neben  $\alpha$ -Amino-isocapronitril aus Isovaleraldehydammoniak und Blassäure (EULENMEYER, B. 14, 1868; A. 200, 138; vgl. auch VILÄ, VALLÉE, C. r. 134, 1596; F. EHRLICH, B. 40, 2556 Anm.). Das Hydrochlorid wird erhalten, wenn man Isovaleraldehydcyanhydrin mit Harnstoff auf 110–120° erhitzt und das erhaltene Öl mit konz. Salzsäure übergießt (PINNER, LIFSCHÜTZ, B. 20, 2356). —  $C_{14}H_{24}N_4 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 100°, schmilzt bei 158–159°, zersetzt sich allmählich schon bei 50–60°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird durch viel Wasser unter Bildung eines Öles (der freien Base) zersetzt (P., L.).

Vielleicht identisch mit vorstehender Verbindung war die in Bd. II, S. 89, Z. 3 von unten aufgeführte Verbindung, welche STRECKER (A. 130, 220) aus Isovaleraldehyd-Ammoniak und Blassäure erhalten und als  $C_{18}H_{33}N_5$  formuliert hat.

Glycyl-dl-leucin  $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Chloracetyl-dl-leucin (S. 451) und 25%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, WARBURG, A. 340, 157). — Vierseitige oder wetzsteinförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 242° (korr.) unter Aufschäumen (E. F., W.). Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absol. Alkohol (E. F., W.). — Abbau durch Blutkörperchen: ABDERHALDEN, DEETJEN, H. 51, 334; 53, 280. Schmeckt schwach bitter. —  $C_8H_{16}O_3N_2 + CuSO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$  (E. F., SCHRAUTH, A. 354, 24). Blaßblaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser; löslich in verd. Schwefelsäure und mit tiefblauer Farbe in Natronlauge (E. F., W.).

Carbäthoxy-glycyl-dl-leucin  $C_{11}H_{20}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man führt Carbäthoxyglycyl (S. 358–359) mit Thionylchlorid in Äther in Carbäthoxyglycylchlorid über, setzt dieses mit dl-Leucinäthylester in Äther um und verseift den erhaltenen Carbäthoxy-glycyl-leucin-äthylester mit Natronlauge bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BERGELL, B. 36, 2602). — Tafeln (aus Aceton); Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 135,5–136,5° (korr.). Löslich in 9 Tln. heißem und in 100 Tln. kaltem Wasser; leicht löslich in Aceton, Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, kaum in Benzol, Petroläther. — Wird von Pankreatin unter Bildung von l-Leucin gespalten.

Inakt. Leucyl-glycyl-leucin  $C_{14}H_{27}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Der Äthylester (s. u.) entsteht aus salzsaurem dl-Leucylglycylchlorid und dl-Leucinäthylester in Äther unter Eiskühlung; man verseift den Ester durch Schütteln mit n-Natronlauge (E. F., B. 38, 2923, 2924). — Kristallinische Masse. Bräunt sich gegen 245° (korr.) und schmilzt ungefähr 8° höher unter Zers.

Carbäthoxy-glycyl-glycyl-dl-leucin-äthylester  $C_{18}H_{31}O_6N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot [CO \cdot CH_2 \cdot NH]_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Carbäthoxy-glycylglycinester (S. 373–374) und Leucinäthylester auf 130–135° (E. FISCHER, B. 35, 1100). — Prismen (aus Essigester oder Wasser). F: 109,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol; löslich in 4–5 Tln. heißem Benzol oder Essigester. Zeigt die Biuretreaktion.

Inakt. Leucyl-glycyl-leucin-äthylester  $C_{16}H_{31}O_5N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. siehe oben bei Leucylglycylleucin. — Öl (E. FISCHER, B. 38, 2923). —  $C_{16}H_{31}O_5N_3 + HNO_3$ . Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 160° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Inakt. Glycyl-leucyl-alanin  $C_{11}H_{21}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. Chloracetyl-leucyl-alanin (S. 451) und 25%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, WARBURG, A. 340, 164). — Vierseitige Plättchen (aus Wasser). F: ca. 250° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Wasser; gibt mit Alkali und Kupfersalz eine ins Rötliche spielende Violettfärbung (E. F., W.). — Hydrolyse durch Pankreassaft: E. F., ABDERHALDEN, H. 46, 67. Schmeckt schwach bitter.

Inakt. Alanyl-leucin A  $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . Diastereoisomer mit dem Alanyl-leucin B (s. u.). — B. Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-leucin A (S. 451) und wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, WARBURG, A. 340, 154). — Wasserhaltige vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 248° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Die wäßr. Lösung löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe. Schmeckt schwach bitter.

Inakt. Alanyl-leucin B  $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . Diastereoisomer mit dem Alanyl-leucin A (s. o.). — B. Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-leucin B (S. 451) und wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. F., W., A. 340, 155). — Wasserhaltige Nadeln (aus ammoniakalischem Alkohol). Zersetzungspunkt und Löslichkeit wie bei der A-Verbindung. Schmeckt schwach bitter.

**Inakt. Alanyl-leucyl-glycin**  $C_{11}H_{21}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-leucyl-glycin (S. 451) und 25%igem wäbr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BRUNNER, A. 340, 150). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen  $232^\circ$  (korr.); leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (E. F., B.). Die wäbr. Lösung reagiert sauer (E. F., B.). Die wäbr. Lösung nimmt in der Wärme Kupferoxyd mit blauer Farbe auf (E. F., B.). — Bindung von  $CO_2$  in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, H. 54, 444. Gibt bei der Hydrolyse mit Pankreasferment d-Alanin und aktives Leucyl-glycin (E. F., ABDERHALDEN, C. 1905 I, 923; H. 46, 68). Schmeckt schwach bitter.

**Inakt. Leucyl-leucin A**  $C_{12}H_{24}O_3N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Diastereoisomer mit dem Leucyl-leucin B (s. u.) (E. FISCHER, KOELKER, A. 354, 40). — *B.* Beim Erhitzen von synthetischem Leucinimid (Syst. No. 3587) mit Bromwasserstoffsäure, die bei  $0^\circ$  gesättigt ist, im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, B. 35, 1104). Aus inaktivem [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-leucin A (S. 451) mit gesättigtem wäbr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$  (E. F., B. 37, 2493). — Nadeln mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  (aus Wasser). Wird im Vakuum wasserfrei; sintert, rasch erhitzt, bei  $260^\circ$  und schmilzt etwas oberhalb  $270^\circ$  unter Bildung von Leucinimid; löslich in ca. 30 Tln. siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in absol. Methylalkohol, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther; schmeckt schwach bitter (E. F., B. 35, 1104). — Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, SAMUELY, H. 47, 346.

**Inakt. Leucyl-leucin B**  $C_{12}H_{24}O_3N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Diastereoisomer mit Leucyl-leucin A (s. o.). — *B.* Aus inaktivem [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-leucin B (S. 452) und 25%igem wäbr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, KOELKER, A. 354, 51). — Blättchen (aus Alkohol) schmilzt nicht konstant ungefähr zwischen  $267^\circ$  und  $268^\circ$  (korr.) unter Zers. Löslich in ca. 50 Tln. heißem Wasser.

**Inakt. Dileucylglycylglycin**  $C_{16}H_{30}O_5N_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-leucyl-glycyl-glycin (S. 452) und wäbr. Ammoniak (D: 0,91) auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, B. 37, 2506). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol + Äther). Schmilzt unscharf gegen  $250^\circ$  unter Zers. Fast unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig. Die wäbr. Lösung reagiert sehr schwach sauer. Die alkal. Lösung gibt mit Kupfersalzen starke Biuretfärbung. Wird durch Phosphorwolframsäure auch aus stark verd. Lösung gefällt. Schmeckt bitter.

**N-Chlor-dl-leucin**  $C_6H_{12}O_2NCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NHCl) \cdot CO_2H$ . *B.* Man gibt zu einer wäbr. Lösung des Natriumsalzes des dl-Leucins die berechnete Menge unterchlorigsauren Natriums unter Kühlung und fügt die zur Bindung des Natriums erforderliche Menge Essigsäure hinzu (LANGHELD, B. 42, 2365 Anm. 4). — Weiß. Amorph. Zersetzlich. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

**N-Nitroso-[dl-leucin-N-essigsäure]-diäthylester**  $C_{11}H_{22}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [dl-Leucin-N-essigsäure]-diäthylester (S. 452) mit salpetriger Säure (STADNIKOW, Z. 41, 897; C. 1909 II, 1869). — Gelbgrüne Flüssigkeit.  $Kp_{17}$ :  $179^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 1,0807;  $n_D^{20}$ : 1,4520 (St., Z. 41, 917; C. 1909 II, 1889).

#### 4. Aminoderivate der 3-Methyl-pentansäure $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-3-methyl-pentansäuren-(1),  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl-butan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl-n-valeriansäuren, Isoleucine und Alloisoleucine**  $C_6H_{12}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

a) **d-Isoleucin**  $C_6H_{12}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Diastereoisomer mit d-Alloisoleucin (S. 457) (F. EHRLICH, B. 40, 2544). Enantiostereoisomer mit l-Isoleucin (S. 456). Zur Konstitution vgl. F. E., C. 1905 II, 156; B. 40, 2541. — *V.* Findet sich neben l-Leucin (S. 437) in den Abfalläugen der Rübenzuckerfabrikation (F. E., C. 1903 II, 811; B. 37, 1809). In den Keimpflanzen von *Vicia sativa* und wahrscheinlich auch von *Lupinus albus* (SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 45, 43, 54). Im Blut bei Leberatrophie, neben anderen Aminosäuren (NEUBERG, RICHTER, C. 1904 I, 1282). — *B.* Entsteht bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen, so aus dem Eiweiß der Lupinensamen durch Salzsäure (WINTERSTEIN, PANTANELLI, H. 45, 67), aus Blutfibrin durch Pankreas, aus Ovalbumin durch Schwefelsäure (F. E., B. 37, 1833), aus Casein (WEITZENBÖCK, M. 27, 834). Zur Isolierung aus Eiweißspaltungsprodukten vgl.: F. E., WENDEL, C. 1908 I, 1633; LEVENE, JACOBS, C. 1908 I, 1710. d-Isoleucin entsteht neben d-Alloisoleucin durch aufeinander folgende Behandlung

von d-Valeraldehyd (Bd. I, S. 682) mit Blausäure und Ammoniak und Verseifung des entstandenen Aminonitrils mit Salzsäure (F. E., C. 1905 II, 156; B. 40, 2558). Zur Gewinnung von d-Isoleucin und von l-Isoleucin aus dl-Isoleucin führt man dieses in Formyl-dl-isoleucin über und zerlegt letzteres in konz. alkoh. Lösung durch Brucin in die aktiven Komponenten. Es krystallisiert zuerst das Brucinsalz des Formyl-l-isoleucins aus, nach seiner Entfernung gewinnt man aus der Mutterlauge durch Eindampfen das Salz des Formyl-d-isoleucins; man scheidet aus den Brucinsalzen das Brucin durch Natriumhydroxyd oder Bariumhydroxyd ab und verseift die aktiven Formyl-isoleucine durch Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbade (LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 599, 600). — *Darstellung* von Rohleucin (Gemisch von l-Leucin und d-Isoleucin) aus Strontian-Entzuckerungslaugen: F. EHRLICH, B. 37, 1817. Zur Gewinnung des d-Isoleucins aus dem Rohleucin der Entzuckerungslaugen löst man dieses (20 g) in Wasser (1 Liter), gibt zu der kochenden Lösung Kupfercarbonat (15 g) und dampft die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit zunächst über freiem Feuer und dann auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand zieht man in einem Extraktionsapparat mit konz. Methylalkohol aus; man verdünnt nach dem Abkühlen die Lösung des Isoleucin-Kupfers mit Methylalkohol auf ungefähr  $\frac{1}{2}$  Liter, schüttelt kurze Zeit, filtriert von geringen Mengen ungelöstem Salz ab, wäscht mit Methylalkohol und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Das zurückbleibende Salz löst man in wenig siedendem 90%igem Äthylalkohol. Aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten reines Isoleucinkupfer; weitere Mengen gewinnt man durch Einengen der Mutterlauge. Das Kupfersalz zerlegt man in wäbr. Lösung durch  $H_2S$ , worauf man die vom Schwefelkupfer abfiltrierte Lösung zur Trockne eindampft. Man suspendiert den Rückstand in heißem Alkohol, setzt unter stetem Kochen so viel Wasser zu, daß gerade vollständige Lösung eintritt, filtriert nach dem Kochen mit Tierkohle und versetzt das Filtrat mit absol. Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation. Nach 2–3-maligem Umkrystallisieren in der angegebenen Weise erhält man aschefreies, reines Isoleucin (F. EHRLICH, B. 37, 1821).

Stäbchen oder Tafeln von rhombischem Habitus (aus 80%igem Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei  $280^\circ$  (F. E., B. 37, 1823). Schmilzt unter Sublimation zwischen  $280^\circ$  und  $290^\circ$  (LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 604). Wird von Wasser schwer benetzt, ist aber in Wasser leichter löslich als Leucin (F. E., B. 37, 1823). 1 Tl. löst sich bei  $15,5^\circ$  in 25,84 Tln. Wasser. Leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Glycerin, löslich in heißem Alkohol (F. E., B. 37, 1823).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+9,74^\circ$  (in Wasser;  $p = 3,87$ ),  $+36,80^\circ$  (in 20%iger Salzsäure;  $p = 4,57$ ),  $+11,09^\circ$  (0,5100 g Isoleucin und 5 ccm n-Natronlauge in 15,5682 g Lösung) (F. E., B. 37, 1824).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+11,29^\circ$  (in Wasser;  $p = 3,08$ ),  $+40,61^\circ$  (in Salzsäure von  $13^\circ$  Bé;  $p = 4,64$ ) (LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 604).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+37,35^\circ$  (in 20%iger Salzsäure;  $p = 4,536$ ) (LEVENE, VAN SLYKE, *Journ. Biol. Chem.* 6, 410; C. 1909 II, 1754). — Wird beim Erhitzen mit Barytwasser auf  $180^\circ$  etwa zur Hälfte in d-Alloisoleucin umgelagert (F. E., B. 40, 2553). Beim Erhitzen von d-Isoleucin auf  $200^\circ$  entsteht unter partieller Racemisierung d-Amylamin (S. 178) und Isoleucinanhydrid  $C_{12}H_{22}O_5N_2$  (Syst. No. 3587) (F. E., C. 1905 II, 156; B. 40, 2548; Chem. Werke Dr. BYX, D. R. P. 193166; C. 1908 I, 1002). — d-Isoleucin wird durch lebende Hefe in Gegenwart von Zucker zu d-Amylalkohol (Bd. I, S. 385) vergoren (F. E., C. 1907 I, 417; B. 40, 1044, 2551). — d-Isoleucin besitzt schwach bitteren Geschmack (F. E., B. 37, 1823).

$Cu(C_6H_{13}O_2N)_2$ . Blaue Krystalle (aus 90%igem Alkohol). 1 Tl. löst sich in 278 Tln. Wasser von  $17^\circ$ , in 55 Tln. Methylalkohol von  $17^\circ$ , in 476 Tln. Äthylalkohol von  $18^\circ$ ; leicht löslich in Benzylalkohol (F. E., B. 37, 1825). —  $AgC_6H_{13}O_2N$ . Löslich in heißem Wasser (F. E., B. 37, 1827). —  $Ni(C_6H_{13}O_2N)_2$ . Bläulichgrüne Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, Alkohol (F. E., WENDEL, C. 1908 I, 1634).

Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F. E., B. 37, 1825).

[d-Isoleucyl]-glycin  $C_8H_{15}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionyl]-glycin (S. 357, Z. 3 v. o.) und 25%igem wäbr. Ammoniak im Brutschrank (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, B. 42, 3403). — Krystalle (aus Essigester). F:  $162^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Chloroform, löslich in Essigester und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+33,6^\circ$  (in Wasser; 0,3106 g in 5,2650 g Lösung). — Gibt beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure Glycin und d-Isoleucin.

Formyl-d-Isoleucin  $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$ . B. Man gibt eine absol.-alkoh. Lösung von Brucin zu einer Lösung von Formyl-dl-isoleucin (S. 457) in absol. Alkohol; es scheidet sich zunächst das Brucinsalz des Formyl-l-isoleucins aus; aus den Mutterlauge dieses Salzes gewinnt man durch Verjagen des Lösungsmittels das Brucinsalz des Formyl-d-isoleucins, das man in wäbr. Lösung mit Bariumhydroxyd zerlegt (LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 599). Aus d-Isoleucin durch Formylierung (F. EHRLICH bei LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 603). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei  $154^\circ$ , schmilzt bei  $156$ – $157^\circ$  (Quecksilberbad) (L., *Bl.* [4] 1, 599).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+28,26^\circ$  (in absol. Alkohol;  $p = 9,04$ ) (L., *Bl.* [4] 1, 603).



**Chloroacetyl-d-isoleucin**  $C_8H_{11}O_3NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus d-Isoleucin und Chloroacetylchlorid in Äther in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* 42, 3404). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). *F*: 74–75°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = +25,0^\circ$  (in absol. Alkohol; 0,2396 g in 4,9020 g Lösung).

**[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-isoleucin**  $C_8H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus d-Isoleucin und d- $\alpha$ -Brom-propionylchlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (A., H., SCH., *B.* 42, 3407). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 151–152° (korr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, heißem Benzol und Essigester, weniger in Wasser, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = +24,5^\circ$  (in absol. Alkohol; 0,1947 g in 4,062 g Lösung). — Gibt mit 25%igem wäßr. Ammoniak [d-Alanyl]-d-isoleucin.

**[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-d-isoleucin**  $C_{11}H_{20}O_3NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . *B.* Aus d-Isoleucin, d- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid und Natronlauge unter Eiskühlung (A., H., SCH., *B.* 42, 3409). — Würfel (aus absol. Alkohol + Wasser). Sintert bei 152°; ist bei 157–158° geschmolzen. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Äther, Aceton und Benzol, leicht in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = +48,97^\circ$  (in Essigester; 0,1958 g in 4,2962 g Lösung). — Gibt mit 25%igem wäßr. Ammoniak [l-Leucyl]-d-isoleucin.

**Glycyl-d-isoleucin**  $C_8H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Chloroacetyl-d-isoleucin (s. o.) und 25%igem Ammoniak bei 37° (A., H., SCH., *B.* 42, 3405). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen 262° (korr.) unter Bräunung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Essigester und Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = -14,7^\circ$  (in Wasser; 0,2988 g in 7,1362 g Lösung).

**[d-Alanyl]-d-isoleucin**  $C_9H_{13}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-d-isoleucin (s. o.) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 37° (A., H., SCH., *B.* 42, 3407). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen 228° bis 229° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton.  $[\alpha]_D^{25} = +8,1^\circ$  (in n-Salzsäure; 0,1747 g in 4,7108 g Lösung),  $-2,97^\circ$  (in n-Natronlauge; 0,2425 g in 5,0068 g Lösung).

**[l-Leucyl]-d-isoleucin**  $C_{11}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-d-isoleucin (s. o.) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 37° (A., H., SCH., *B.* 42, 3410). — Würfelförmige Krystalle mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  (aus Alkohol durch Wasser). Verliert beim Erhitzen auf 80° über  $P_2O_5$  das Krystallwasser. *F*: 288° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absol. Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton und Benzol; unlöslich in Äther und Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = +20,17^\circ$  (in n-Salzsäure; 0,1182 g in 3,9852 g Lösung). Ist in n-Natronlauge schwach linksdrehend.

b) **l-Isoleucin**  $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Enantiostereoisomer mit d-Isoleucin. *B.* Man zerlegt Formyl-dl-isoleucin mit Brucin in die optisch aktiven Komponenten (vgl. den Artikel d-Isoleucin) und erwärmt das Formyl-l-isoleucin mit 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 600) oder kocht es mit 20%iger Bromwasserstoffsäure (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* 42, 3400). Aus der aktiven  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure (Bd. II, S. 332) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 37° (A., H., SCH., *B.* 42, 3401). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Sublimation zwischen 280° und 290° (L.).  $[\alpha]_D^{25} = -10,55^\circ$  (in Wasser;  $p = 3,10$ ),  $-31,37^\circ$  [in verd. Salzsäure (aus 20 g rauchender Salzsäure und 80 g Wasser dargestellt),  $p = 4,084$ ],  $-40,86^\circ$  (in Salzsäure von 13° Bé;  $p = 4,18$ ) (L.).  $[\alpha]_D^{25} = -11,39^\circ$  (in Wasser; 0,1102 g in 3,9146 g Lösung) (A., H., SCH.). — Gibt in Bromwasserstoffsäure mit Nitrosylbromid eine  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure (Bd. II, S. 332), welche sterisch dem d-Isoleucin entspricht (WALDENsche Umkehrung) (A., H., SCH.). Schmeckt fade und bitter (L.).

**Formyl-l-isoleucin**  $C_7H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$ . *B.* Man gibt eine absol.-alkoh. Lösung von Brucin zu einer absol.-alkoh. Lösung von Formyl-dl-isoleucin (S. 457); es scheidet sich zunächst das Brucinsalz des Formyl-l-isoleucins aus, das man in wäßr. Lösung mit Bariumhydroxyd zerlegt (LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 599). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 154°, schmilzt bei 156–157° (Quecksilberbad).  $[\alpha]_D^{25} = -27,76^\circ$  (in absol. Alkohol;  $p = 10,06$ ).

c) **dl-Isoleucin**  $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Der Äthylester entsteht bei der Reduktion von  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -methyl-n-valeriansäure-äthylester (Bd. III, S. 690) mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure; man verseift den Ester durch Schütteln mit

8%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 968) oder durch Erhitzen mit Wasser auf 170° (LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 598; vgl. L., *Bl.* [4] 1, 601). Aus inakt.  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure (Bd. II, S. 332, Z. 7 v. u.) und 25%igem wäßr. Ammoniak (F. EHRLICH, *B.* 41, 1457; *C.* 1908 II, 299; BRASCH, FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 379). — Stäbchen und Platten (aus verd. Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr, schnell erhitzt, bei 275°; ziemlich löslich in Wasser (F. E.). —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$ . Blaue Blättchen. Löslich in Wasser und in Methylalkohol (F. E.).

dl-Isoleucin-äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* siehe im vorstehenden Artikel. —  $K_{P15}$ : 90–92°;  $D_4^{20}$ : 0,957 (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 141, 116; *Bl.* [3] 35, 966). — Flüssig.

Methyl-dl-isoleucin  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus inakt.  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure (Bd. II, S. 332, Z. 7 v. u.) und wäßr. Methylaminlösung (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 189). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Sublimiert bei 280°, ohne zu schmelzen. — Verhalten im Tierkörper: *Fr.*, *B. Ph. P.* 11, 190.

Formyl-dl-isoleucin  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CHO}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen von dl-Isoleucin mit Ameisensäure (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 969; L., *Bl.* [4] 1, 598). — Krystalle (aus Wasser).  $F$ : 121–122°. — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die optisch aktiven Komponenten zerlegen (L., *Bl.* [4] 1, 599).

Formyl-dl-isoleucin-äthylester  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CHO}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Erhitzen des dl-Isoleucin-äthylesters mit wasserfreier Ameisensäure auf 130° (LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 598). — Flüssig.  $K_{P17}$ : 163°.  $D_4^{20}$ : 1,056. — Spaltet beim Erhitzen mit Wasser auf 165° die Formylgruppe ab.

Chloracetyl-dl-isoleucin  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus dl-Isoleucin und Chloracetylchlorid in n-Natronlauge unter Eiskühlung (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* 42, 3397). — Krystalle (aus Wasser). Beginnt bei 100° zu sintern; ist bei 105–106° (korr.) völlig geschmolzen. Leicht löslich in heißem Wasser, absol. Alkohol, Methylalkohol und Äther, löslich in Essigester, Aceton, Chloroform und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther.

Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-isoleucin  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NBr} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus dl-Isoleucin und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge unter Eiskühlung (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* 42, 3398). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). Beginnt bei 135° zu sintern, schmilzt unscharf bei 146° bis 149° (korr.). Leicht löslich in absol. Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Benzol und Aceton, schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

Inakt.  $\alpha$ -Ureido- $\beta$ -methyl-n-valeriansäure-äthylester, Carbaminyl-dl-isoleucin-äthylester  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus dl-Isoleucin-äthylester in salzsaurer Lösung mit Kaliumcyanat (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 141, 116; *Bl.* [3] 35, 967). — Krystalle.  $F$ : 81°. Schwer löslich in absol. Äther.

Glycyl-dl-isoleucin  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Chloracetyl-dl-isoleucin (s. o.) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 37° (A., H., SCH., *B.* 42, 3398). — Amorph. Bräunt sich bei 215°, sintert bei 219° und schmilzt gegen 242° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Aceton, Methylalkohol und Essigester, unlöslich in Äther.

Inakt. Leucyl-isoleucin  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-isoleucin (s. o.) und 25%igem wäßr. Ammoniak im Brutschrank (A., H., SCH., *B.* 42, 3399). — Krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen Blättchen oder Prismen. Wird bei 105° über Phosphorsäureanhydrid wasserfrei. Bräunt sich bei etwa 250°, schmilzt bei 262–263° (korr.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester.

d) *d-Alloisoleucin*  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Diastereoisomer mit d-Isoleucin (S. 454) (F. EHRLICH, *B.* 40, 2544). — *B.* Man behandelt d-Valeraldehyd (Bd. I, S. 682) in Äther mit Kaliumcyanid und Salzsäure, verdunstet die äther. Lösung im Vakuum, versetzt das zurückbleibende Öl mit 10%igem alkoh. Ammoniak und verseift nach 3-tägigem Stehen das entstandene Aminonitril mit Salzsäure; in dem entstandenen Gemisch von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin wird das erstere durch Vergärung mit Hefe in Gegenwart von Zucker zerstört (F. EHRLICH, *C.* 1905 II, 156; *B.* 40, 2554, 2558). Beim Erhitzen des d-Isoleucins mit Barytwasser unter Druck auf 180°; aus dem erhaltenen Gemisch von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin entfernt man das erstere durch Vergären mit Hefe in Gegenwart von Zucker (F. EHRLICH, *B.* 40, 2553). — Blättchen oder Stäbchen.

Schmilzt im geschlossenen Capillarröhrchen bei 280–281° unter Schäumen. 1 Tl. löst sich in 34,2 Tln. Wasser von 20°. Verhält sich gegen andere Lösungsmittel wie d-Isoleucin.  $[\alpha]_D^{20}$ : –14,21° (in Wasser;  $p = 2,92$ ), –36,80° (in 20%iger Salzsäure;  $p = 4,57$ ). – Schmeckt süß. – Das Kupfersalz ist in Methylalkohol leicht löslich.

5. *Aminoderivat der 2-Methyl-pentansäure-(5) oder der 3-Methyl-pentansäure*  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\delta$ -Amino- $\beta$ - oder  $\gamma$ -methyl-n-valeriansäure  $C_6H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen des entsprechenden Anhydrids (Methylpiperidons; Syst. No. 3179) mit Salzsäure auf 150° (WALLACH, A. 312, 185). – F: 133–135°.

6. *Aminoderivate des 3-Methylsäure-pentans*  $C_6H_{12}O_2 = (C_2H_5)_2CH \cdot CO_2H$ .

3-Amino-3-methylsäure-pentan,  $\gamma$ -Amino-pentan- $\gamma$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Amino-diäthyllessigsäure  $C_6H_{12}O_2N = (C_2H_5)_2C(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man setzt Diäthylketon in Methylalkohol mit einer wäßr. Lösung von KCN und  $NH_4Cl$  um und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Salzsäure (ROSENMUND, B. 42, 4473). Beim Kochen des (aus Diäthylketon und  $NH_4CN$  erhältlichen)  $\alpha$ -Amino-diäthyllessigsäure-nitrils (s. u.) mit Salzsäure (GULEWITSCH, WASMUS, B. 39, 1191). Man setzt Diäthylketon-cyanhydrin (Bd. III, S. 339) mit alkoh. Ammoniak um und verseift das erhaltene rohe Nitril  $(C_2H_5)_2C(NH_2) \cdot CN$  mit Salzsäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, B. 14, 1973). Aus Diäthyl-bromessigsäure (Bd. II, S. 334) in Äther mit methylalkoh. Ammoniak unter Kühlung (ROSENMUND, B. 42, 4472). – Tafeln und Prismen (aus Wasser). Sublimiert beim langsamen Erhitzen, ohne zu schmelzen (T., F.). Sublimiert beim Erhitzen und schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 309° (R.). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (T., F.; R.). – Zerfällt beim raschen Erhitzen in ein Amin und  $CO_2$  (T., F.). Läßt sich mit Alkohol und HCl nur schwer verestern (R.). – Schmeckt süß (G. W.).

$Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$ . Bläulich-violette Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Methylalkohol, sehr wenig in Alkohol (G., W.). –  $AgC_6H_{12}O_2N$ . Blättchen (T., F.).  $C_6H_{12}O_2N + HCl$ . Prismen (T., F.).

$\alpha$ -Amino-diäthyllessigsäure-äthylester  $C_8H_{16}O_2N = (C_2H_5)_2C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Amino-diäthyllessigsäure und Alkohol durch HCl (ROSENMUND, B. 42, 4473). – Öl.  $Kp_{12}$ : 76–77°. Leicht löslich in Wasser; wird aus der Lösung durch starke Kalilauge abgeschieden.

$\alpha$ -Amino-diäthyllessigsäure-nitril  $C_6H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2C(NH_2) \cdot CN$ . B. Aus Diäthylketon und Ammoniumcyanid (GULEWITSCH, WASMUS, B. 39, 1190). – Flüssig.  $Kp_{11}$ : 70,8° bis 71,7° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8934. –  $C_6H_{12}N_2 + HCl$ . Krystallpulver. F: 110–113° (korr.). Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, schwer in Aceton und Chloroform, unlöslich in absol. Äther,  $CS_2$ , Benzol und Petroläther.

$\alpha$ -Dimethylamino-diäthyllessigsäure-nitril  $C_8H_{16}N_2 = (C_2H_5)_2C[N(CH_3)_2] \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von Dimethylamin auf Diäthylketon-cyanhydrin (HENRY, C. 1699 I, 195). –  $Kp_{764}$ : 176–177°.

$\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-diäthyllessigsäure  $C_8H_{14}O_2NCl = (C_2H_5)_2C(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Amino-diäthyllessigsäure und Chloracetylchlorid in n-Natronlauge (ROSENMUND, B. 42, 4476). – Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 190°. – Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur  $\alpha$ -[Glycyl-amino]-diäthyllessigsäure. Gibt mit Alkohol und HCl einen öligen Äthylester, der beim Erhitzen mit methylalkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 105° in  $(C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} CH_2$  (Syst. No. 3587) übergeht.

$\alpha$ -[Glycyl-amino]-diäthyllessigsäure  $C_8H_{16}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Chloracetyl-amino]-diäthyllessigsäure und konz. wäßr. Ammoniak (R., B. 42, 4476). – Schuppen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 269° (Braunfärbung).

$\alpha$ -[Glycyl-amino]-diäthyllessigsäure-äthylester  $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-diäthyllessigsäure-äthylester und methylalkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (R., B. 42, 4478). – Nadeln. F: 202–210°.

Wird beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° verseift.

7. *Aminoderivate der 2.2-Dimethyl-butansäure-(1)*  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

4-Amino-2.2-dimethyl-butansäure,  $\beta$ -Amino- $\beta$ -methyl-butan- $\beta$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Amino- $\alpha\alpha$ -dimethyl-buttersäure  $C_6H_{12}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . Die freie Säure ist nicht beständig und geht sofort in  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-pyrrolidon (Syst. No. 3179) über (BLAISE, C. r. 128, 678; Bl. [3] 21, 543). Man setzt  $\alpha\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure-anhydrid in absol. Alkohol mit einer absol. alkoh. Ammoniaklösung um, führt das erhaltene Ammoniumsalz der  $\alpha\alpha$ -Dimethyl-glutamidsäure mit Natriumäthylat in das entsprechende Natriumsalz über, behandelt dieses in wäßr. Lösung mit einer alkal. Bromlösung, säuert die Lösung mit Salzsäure an und verestert die erhaltene Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (Bl., Bl. [3] 21, 630). —  $C_6H_{11}O_2N + HCl$ . Feine Nadeln. F: 112° (Bl., C. r. 128, 678; Bl. [3] 21, 544). —  $C_6H_{11}O_2N + HBr$ . Prismen. F: 141° (Bl., C. r. 128, 678; Bl. [3] 21, 544). —  $2 C_6H_{11}O_2N + H_2SO_4$ . Alkoholhaltige Blättchen (aus absol. Alkohol + Äther). Verliert beim Liegen an der Luft den Alkohol und schmilzt dann bei 145° unter Zers. (Bl., C. r. 128, 678; Bl. [3] 21, 544).

Äthylester  $C_6H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 663) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (BLAISE, C. r. 128, 678; Bl. [3] 21, 543). Man setzt  $\alpha\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure-anhydrid in absol. Alkohol mit einer absol. alkoh. Ammoniaklösung um, führt das erhaltene Ammoniumsalz der  $\alpha\alpha$ -Dimethyl-glutamidsäure mit Natriumäthylat in das entsprechende Natriumsalz über, behandelt dieses in wäßr. Lösung mit einer alkal. Bromlösung, säuert die Lösung mit Salzsäure an und verestert die erhaltene Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (Bl., Bl. [3] 21, 630). —  $C_6H_{11}O_2N + HCl$ . Feine Nadeln. F: 112° (Bl., C. r. 128, 678; Bl. [3] 21, 544). —  $C_6H_{11}O_2N + HBr$ . Prismen. F: 141° (Bl., C. r. 128, 678; Bl. [3] 21, 544). —  $2 C_6H_{11}O_2N + H_2SO_4$ . Alkoholhaltige Blättchen (aus absol. Alkohol + Äther). Verliert beim Liegen an der Luft den Alkohol und schmilzt dann bei 145° unter Zers. (Bl., C. r. 128, 678; Bl. [3] 21, 544).

8. *Aminoderivat der 2.3-Dimethyl-butansäure*  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

2-Dimethylamino-2.3-dimethyl-butannitril-(1),  $\alpha$ -Dimethylamino- $\alpha\beta$ -dimethyl-buttersäure-nitril  $C_8H_{16}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)(N(CH_3)_2) \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von Dimethylamin auf das  $\alpha$ -Oxy- $\alpha\beta$ -dimethyl-buttersäure-nitril (Bd. III, S. 341) (HENRY, C. 1899 I, 195). — Kp: 176—177°.

9. *Verbindungen, welche vielleicht als Aminoderivate von Monocarbonsäuren  $C_6H_{11}O_2$  aufzufassen sind.*

Über eine Verbindung  $C_6H_{11}O_2N$ , in der vielleicht eine Aminocaprinsäure vorliegt, s. bei N-Nitroso- $\alpha$ -pipecolin (Syst. No. 3040).

Über eine dem Lysin isomere Verbindung  $C_6H_{14}O_2N_2$  aus Ricinussamen vgl. Syst. No. 4869.

7. *Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_7H_{14}O_2$ .*

1. *Aminoderivate der Heptansäure*  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-heptansäure-(1),  $\alpha$ -Amino-hexan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Amino-önanthsäure  $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-önanthsäure (Bd. II, S. 341) und alkoh. Ammoniak bei 100° (HELMES, B. 8, 1168). — Sechseckige Tafeln oder ovale Blättchen. Unlöslich in absol. Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und verd. Alkohol. —  $Cu(C_7H_{13}O_2N)_2$ . Dunkelblau, amorph. Fast unlöslich in Wasser, Ammoniak, Alkohol. —  $C_7H_{13}O_2N + HCl$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4-Amino-heptansäure,  $\gamma$ -Amino-hexan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Amino-önanthsäure (Coniinsäure)  $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (optisch aktive Form). B. Durch Erhitzen der  $\gamma$ -[Carbäthoxy-amino]-önanthsäure (s. u.) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (SCHOTTEN, B. 15, 1949). — Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich und wird der wäßr. Lösung durch Äther nicht entzogen. Nicht giftig. —  $C_7H_{13}O_2N + HCl$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. In wäßr. Lösung linksdrehend. Liefert mit  $PtCl_4$  ein in Wasser sehr leicht lösliches Doppelsalz.

$\gamma$ -[Carbäthoxy-amino]-önanthsäure  $C_{10}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man tröpfelt den aus d-Coniin und Chlorameisensäureäthylester erhältlichen Coniin-N-carbonsäureäthylester (Syst. No. 3043) in abgekühlte rauchende Salpetersäure; man läßt die Lösung kurze Zeit stehen und fällt dann die gebildete Säure durch Wasser (SCHOTTEN, B. 15, 1948). — Öl. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Einbasisch; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich und leicht zersetzbar. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in  $CO_2$ ,  $C_2H_5Cl$  und optisch aktive  $\gamma$ -Amino-önanthsäure.

7-Amino-heptansäure,  $\zeta$ -Amino-hexan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\zeta$ -Amino-önanthsäure  $C_7H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . B. Man kocht die alkoh. Lösung des N-Benzoyl-

$\epsilon$ -jod-n-amylamins mit Natrium-Malonsäurediäthylester und erhitzt den hierbei erhaltenen öligen Ester  $C_5H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160–170° (v. BRAUN, B. 40, 1840). Durch 4-stdg. Kochen von 5 g [ $\epsilon$ -Phthalimido-n-amyl]-malonsäure-diäthylester (erhalten aus  $\epsilon$ -Brom-amyl-phthalimid und Natriummalonester) mit 25 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) (MANASSE, B. 35, 1369). Das Anhydrid (vgl. unten) entsteht durch Erhitzen von Suberonoxim mit Schwefelsäure; man spaltet dasselbe durch Erhitzen mit Salzsäure auf (WALLACH, A. 312, 205). — Krystalle (aus wenig Methylalkohol + Ligroin oder aus Wasser); F: 186–187° (M.; W.). Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol; unlöslich in absol. Alkohol und Äther (M.). — Wird bei Gegenwart von überschüssigem Alkali durch  $KMnO_4$  schon in der Kälte zu Pimelinsäure oxydiert (WALLACH, A. 343, 44; vgl. A. 312, 209). Liefert mit salpetriger Säure Hepten-(1)-säure-(7) (W., A. 312, 205). Die wäßr. Lösung gibt mit  $FeCl_3$  eine blutrote, auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindende Färbung (M.).

Anhydrid, Suberonisoxim  $C_7H_{13}ON = HN \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO$ , s. Syst. No. 3179.

Polymeres Suberonisoxim (?)  $(C_7H_{13}ON)_x$ . B. Durch Erhitzen von  $\zeta$ -Amino-önanthensäure im Vakuum auf 190° (MANASSE, B. 35, 1370). — Amorphe Masse. F: 212° bis 213°. Unlöslich in Wasser.

$\zeta$ -Äthylamino-önanthensäure  $C_9H_{19}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch 5-stdg. Erhitzen der aus Äthyl- $[\epsilon$ -brom-n-amyl]-cyanamid und Natriummalonester in alkoh. Lösung entstehenden Verbindung  $C_2H_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  mit der 5-fachen Menge rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 180° (v. BRAUN, B. 42, 2054). — Hält hartnäckig Wasser zurück, das durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther größtenteils entfernt wird; der Rest wird bei 105° abgegeben. Schmilzt wasserfrei bei 129–130°. Bei langem Erwärmen scheint Anhydrisierung stattzufinden. — Chloroplatinat. Schmilzt bei 117° nach vorherigem Erweichen. Sehr leicht löslich in Wasser.

## 2. Aminoderivate der 2-Methyl-hexansäure-(1) $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

2-Amino-2-methyl-hexansäure-(1),  $\beta$ -Amino-hexan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methyl-n-capronsäure  $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril entsteht aus Methyl-butyl-keton und Ammoniumcyanid; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (GULEWITSCH, WASMUS, B. 39, 1192). —  $Cu(C_7H_{14}O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Blaue Nadeln und Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol.

Nitril  $C_7H_{14}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$ . B. siehe im vorstehenden Artikel. — Flüssig.  $Kp_{10}$ : 86–88° (korr.); schwer löslich in Wasser (G., W., B. 39, 1191). —  $C_7H_{14}N_2 + HCl$ . Krystallpulver. Schmilzt sehr unscharf bei 90–93° (korr.) zu einer trüben halbflüssigen Masse. Leicht löslich in Wasser, absol. Alkohol und Chloroform, schwer in Aceton, sehr wenig in Benzol, unlöslich in absol. Äther,  $CS_2$  und Petroläther.

## 3. Aminoderivat der 2-Methyl-hexansäure-(6) $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

1-Amino-2-methyl-hexansäure,  $\epsilon$ -Amino- $\delta$ -methyl-pentan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\epsilon$ -Amino- $\delta$ -methyl-n-capronsäure  $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem zugehörigen Lactam  $C_7H_{13}ON$  (Syst. No. 3179) durch Erhitzen mit Salzsäure (WALLACH, A. 312, 195; 346, 256). — Krystalle. F: 145–147°.

## 4. Aminoderivat der 3-Methyl-hexansäure-(1) $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

6-Amino-3-methyl-hexansäure,  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ -methyl-pentan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ -methyl-n-capronsäure  $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem zugehörigen Lactam  $C_7H_{13}ON$  (Syst. No. 3179) durch Erhitzen mit Salzsäure (WALLACH, A. 312, 195; 346, 254). — Krystalle. F: 187–188°.

## 5. Aminoderivat des 3-Methylsäure-hexans $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

6-Amino-3-methylsäure-hexan,  $\zeta$ -Amino-hexan- $\gamma$ -carbonsäure,  $\delta$ -Amino- $\alpha$ -äthyl-n-valeriansäure  $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Bei 4-stdg. Erhitzen von 8 g Äthyl- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-malonsäurediäthylester mit 40 g Salzsäure (D: 1,13) auf 160° (ASCHAN, B. 23, 3693). — Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmilzt unter Schäumen bei 200–200,5°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. —  $2C_7H_{15}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser.

6. *Aminoderivate der 2.4-Dimethyl-pentansäure*  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

2-Amino-2.4-dimethyl-pentansäure-(1),  $\beta$ -Amino- $\delta$ -methyl-pentan- $\beta$ -carbon-säure,  $\alpha$ -Amino- $\alpha,\gamma$ -dimethyl-n-valeriansäure  $C_7H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot (NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril entsteht aus Methylisobutylketon und Ammoniumcyanid; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (GULEWITSCH, WASMUS, B. 39, 1193). —  $Cu(C_7H_{13}O_2N)_2$ . Hellblaue Blättchen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer in kaltem Wasser.

Nitril  $C_7H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot (NH_2) \cdot CN$ . B. siehe im vorstehenden Artikel.  
— Flüssig.  $K_{p_{11,5}}$ : 77–79° (korr.); mischt sich schwer mit Wasser (G., W., B. 39, 1192).  
— Wird durch Natrium und Alkohol zu  $NH_3$  und 4-Amino-2-methyl-pentan reduziert.  
—  $C_7H_{14}N_2 + HCl$ . Krystallpulver. Schmilzt bei 83–85° (korr.) zu einer trüben halbfesten Masse. Leicht löslich in Wasser, absol. Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Benzol, unlöslich in absol. Äther,  $CS_2$  und Petroläther.

7. *Aminoderivat der 2.2.3-Trimethyl-butansäure-(4)*  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

3-Amino-2.2.3-trimethyl-butannitril-(4),  $\alpha$ -Amino- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethyl-buttersäure-nitril  $C_7H_{13}N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$ . B. Aus Pinakolin und Ammoniumcyanid (Gr., W., B. 39, 1193). —  $C_7H_{14}N_2 + HCl$ . Schmilzt bei 155–156° (korr.) unter Zers. zu einer trüben Flüssigkeit.

## 8. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_{16}O_2$ .

1. *Aminoderivate der Octansäure*  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-octansäure-(1),  $\alpha$ -Amino-heptan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Amino-caprylsäure  $C_8H_{15}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man läßt ein Gemisch gleicher Volume Önanthol-Ammoniak und wasserfreier Blausäure 18 Stdn. stehen, kocht 18 Stdn. mit überschüssiger 10%iger Salzsäure, dampft auf  $\frac{1}{3}$  ein und fällt mit  $NH_3$  (ERLENMEYER, SIGEL, A. 176, 344). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 150–160 Tln. siedendem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther. — Die Verbindungen mit Säuren werden durch  $H_2O$  zerlegt. —  $Cu(C_8H_{15}O_2N)_2$ . Blaue Krystalle. —  $C_8H_{17}O_2N + HCl$ . Nadeln. —  $C_8H_{17}O_2N + HNO_3$ . Triklin mit monoklinem Habitus (HAUSHOFER, A. 176, 346). —  $2 C_8H_{17}O_2N + H_2SO_4$ . Vierseitige Tafeln. Wird äußerst leicht von Wasser zersetzt.

$\alpha$ -Amino-caprylsäure-amid  $C_8H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht durch Einleiten von  $HCl$  in eine wäbr. Lösung des  $\alpha$ -Amino-caprylsäure-nitrils (s. u.) ohne Kühlung; es wird mit  $NH_3$  zerlegt (E., S., A. 177, 128). — KrySTALLINISCH. Reagiert stark alkalisch, zieht  $CO_2$  aus der Luft an. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Aminocaprylsäure und  $NH_4Cl$ . Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt  $NaHCO_3$  das Salz  $C_8H_{13} \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot NH_4 \cdot CO_2H + H_2N \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_{13}$  (s. bei  $\alpha$ -[Carboxyamino]-caprylsäure-amid, S. 462). —  $C_8H_{15}ON_2 + HCl$ . Flache Säulen. —  $2 C_8H_{15}ON_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Vierseitige Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

$\alpha$ -Amino-caprylsäure-nitril  $C_8H_{15}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$ . B. Entsteht neben  $\alpha,\alpha'$ -Imino-dicaprylsäure-dinitril aus Önanthol-Ammoniak und  $HCN$ ; man extrahiert mit 5%iger Salzsäure, wobei das Iminodinitril zurückbleibt, und neutralisiert mit  $NH_3$  (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 125). — Eigentümlich riechendes Öl. Wird bei –5° bis –6° fest, bei 0° wieder flüssig. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich. Löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure. — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 70–80° geht es in Aminocaprylsäureamid und beim Kochen damit in freie Aminocaprylsäure über. Zerfällt beim Aufbewahren in  $NH_3$  und Imino-dicaprylsäure-dinitril. —  $C_8H_{15}N_2 + HCl$ . Sechseitige Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absol. Äther. —  $2 C_8H_{15}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

$\alpha$ -Äthylamino-caprylsäure-nitril  $C_{10}H_{21}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CN$ . B. Das aus Önanthol, Natriumdisulfidlösung und Äthylamin entstehende Produkt behandelt man mit  $KCN$  (KNOBVENAGEL, MERCKLIN, B. 37, 4094). — Wasserhelles Öl.  $K_{p_{12}}$ : 122°.

$\alpha$ -Diäthylamino-caprylsäure-nitril  $C_{12}H_{27}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CN$ . B. Das aus Önanthol, Natriumdisulfidlösung und Diäthylamin entstehende Prod. behandelt man mit  $KCN$  (KN., M., B. 37, 4090). — Öl.  $K_{p_{11}}$ : 125–126°.

$\alpha$ -[Carboxy-amino]-caprylsäure-amid  $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NH \cdot CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Das Salz  $C_8H_{13} \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CO_2H + H_2N \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_{13}$  entsteht, wenn man Kohlendioxyd in eine wäbr. Lösung von  $\alpha$ -Amino-caprylsäure-amid leitet, oder wenn man gesättigte wäbr. Lösungen von salzsaurem  $\alpha$ -Amino-caprylsäure-amid und Natriumdicarbonat vermischt (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 130). — Das Salz  $C_8H_{13} \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CO_2H + H_2N \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_{13}$  ist krystallinisch.

$\alpha,\alpha'$ -Imino-dicaprylsäure, Di-*n*-heptyl-amin- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure  $C_{16}H_{31}O_4N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Aus dem zugehörigen Dinitril (s. u.) und rauchender Salzsäure bei 100°, neben Iminodicaprylsäure-imid (Syst. No. 3587); aus dem Gemisch wird die Iminosäure durch Soda ausgezogen (E., S., A. 177, 136). — Krystallpulver. Erweicht bei 180°, schmilzt bei 210–215° unter Zers. Unlöslich in Äther, fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser und Alkohol. Kochende 20%ige Salzsäure löst allmählich ohne Zers. unter Bildung eines Hydrochlorids; mit rauchender Salzsäure entstehen bei 180° Aminocaprylsäure und Önanthol. —  $Ca(C_{16}H_{30}O_4N)_2$ . Krystalle.

$\alpha,\alpha'$ -Imino-dicaprylsäure-dinitril  $C_{16}H_{31}N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Neben  $\alpha$ -Amino-caprylsäure-nitril (S. 461) aus Önanthol-Ammoniak und Blausäure (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 134). — Öl. Erstarrt bei 5–6° krystallinisch. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Kochen mit  $AgNO_3$  in Önanthol und  $AgCN$ , beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in Aminocaprylsäure, Önanthol, Blausäure und Ameisensäure. —  $C_{16}H_{31}N_3 + HCl$ . Krystalle. Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser in seine Bestandteile zerlegt.

5-Amino-octansäure-(1),  $\delta$ -Amino-heptan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\delta$ -Amino-caprylsäure (Homoconiinsäure)  $C_8H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 4–5-stdg. Erhitzen durch Oxidation von Benzoylconiin entstehenden  $\delta$ -Benzoylamino-caprylsäure (Benzoylhomoconiinsäure, Syst. No. 920) mit konz. Salzsäure auf 170–180° (BAUM, B. 19, 502). — Nadeln. Schmilzt bei 158°, dabei in das Anhydrid  $C_8H_{15}ON$  (Syst. No. 3179) übergehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird von absol. Alkohol in das Anhydrid umgewandelt. — Nicht giftig. —  $2 C_8H_{17}O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

8-Amino-octansäure,  $\eta$ -Amino-heptan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\eta$ -Amino-caprylsäure  $C_8H_{17}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben anderen Verbindungen bei 8-stdg. Erhitzen der Octadecanol-(12)-oxim-(9)-säure-(1) (Bd. III, S. 876) mit rauchender Salzsäure auf 190° (GOLDSOBEL, B. 27, 3128). Entsteht neben anderen Verbindungen aus dem Produkt, welches beim Stehen des Oxims der Octadecanon-(9)-säure-(1) (Bd. III, S. 724) mit konz. Schwefelsäure gebildet wird, bei 3-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° (BEHREND, B. 29, 808). — F: 172° (G.). Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser (G.). —  $AgC_8H_{16}O_3N$  (bei 100°) (G.). —  $2 C_8H_{17}O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (G.).

2. *Aminoderivate des 4-Methylsäure-heptans*  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

1-Amino-4-methylsäure-heptan,  $\alpha$ -Amino-heptan- $\delta$ -carbonsäure,  $\delta$ -Amino- $\alpha$ -propyl-*n*-valeriansäure  $C_8H_{17}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Bei 4-stdg. Erhitzen von 5 g Propyl- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-malonsäurediäthylester mit 25 g Salzsäure (D: 1,13) auf 190° (ASCHAN, B. 23, 3699). — Monokline (TENNE, B. 23, 3700) Krystalle (aus Ätheralkohol). Schmilzt unter Schäumen bei 186°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung in Propylpiperidon  $H_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO$  (Syst. No. 3179) über. —  $2 C_8H_{17}O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbliche dünne Blättchen. Schmilzt unter Zers. bei 206–209°. Schwer löslich in Wasser.

1,7-Diamino-4-methylsäure-heptan,  $\alpha,\gamma$ -Diamino-heptan- $\delta$ -carbonsäure, Bis- $[\gamma$ -amino-propyl]-essigsäure  $C_8H_{15}O_3N_2 = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$ . B. Das salzsaure Salz entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von 5 g Bis- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-malonsäurediäthylester mit 25 g 26%iger Salzsäure auf 180°; man zersetzt es durch die berechnete Menge Silberoxyd (RIEßNER, B. 26, 2142). — Sirup. Äußerst löslich in Wasser. Siedet im Vakuum unzersetzt. Siedet an der Luft unter Bildung von 1,8-Naphthyridin-oktahydrat

$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$   
 $H_2C \cdot NH \cdot \dot{C} : N \text{---} CH_2$  (Syst. No. 3468). Bei der Destillation des Carbonates entsteht  
 $\gamma$ -Amino-propyl-piperidin  $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (Syst. No. 3427) (R., B. 27, 980).  
 $H_2C \cdot NH \cdot CO$   
 $- C_8H_{18}O_2N_2 + 2 HCl$  (über  $CaCl_2$ ). Zerfließliche Krystallmasse.

## 9. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_{18}O_2$ .

### 1. Aminoderivat der Nonansäure $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ .

9-Amino-nonansäure,  $\beta$ -Amino-octan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Amino-pelargonsäure  
 $C_9H_{19}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen der aus dem Oxim der  $\iota$ -Keto-  
stearinsäure (Bd. III, S. 725) durch BECKMANNsche Umlagerung mittels konz. Schwefel-  
säure entstehenden (nicht isolierten) 9-Nonanoylamino-nonansäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot$   
 $[CH_2]_7 \cdot CO_2H$  mit rauchender Salzsäure auf 180–200° (BARUCH, B. 27, 175). —  $C_9H_{19}O_2N$   
 $+ HCl$ . Krystalle (aus Aceton). F: 115–118°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

### 2. Aminoderivate der 2-Methyl-octansäure-(1) $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

2-Amino-2-methyl-octansäure-(1),  $\beta$ -Amino-octan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -  
methyl-caprylsäure  $C_9H_{19}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril ent-  
steht aus Methylhexylketon und Ammoniumcyanid; man verseift durch Kochen mit Salz-  
säure (GULEWITSCH, WASMUS, B. 39, 1194). — Zu Rosetten vereinigte, sich fettig anfühlende  
Blättchen. Sublimiert, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem  
Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser.

Nitril  $C_9H_{17}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$ . B. siehe im vorstehenden Artikel.  
 $- C_9H_{17}N_2 + HCl$ . Schmilzt unscharf bei 104–106° (korr.) zu einer trüben halbflüssigen  
Masse (G., W., B. 39, 1194).

### 3. Aminoderivat der 4,4-Dimethyl-heptansäure $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder der 2,4,4-Trimethyl-hexansäure-(1) $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

6-Amino-4,4-dimethyl-heptansäure-(1)  $C_9H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot$   
 $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder 6-Amino-2,4,4-trimethyl-hexansäure  $C_9H_{19}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$   
 $C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Das zugehörige Lactam (F: 115–116°) (Syst. No. 3179)  
entsteht (neben einem isomeren Lactam) aus dem Oxim des 1,1,3-Trimethyl-cyclohexa-  
nons-(4) mit Schwefelsäure; man spaltet das Lactam durch Erhitzen mit 3 Tln. 20%iger  
Salzsäure auf 150° (WALLACH, SCHEUNERT, A. 324, 108). — Farblose Krystallkrusten (aus  
verd. Alkohol). F: 160–161°.

## 10. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{20}O_2$ .

### 1. Aminoderivate der Decansäure $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ .

10-Amino-decansäure,  $\iota$ -Amino-nonan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\iota$ -Amino-caprinsäure  
 $C_{10}H_{21}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . B. Durch die Synthese:  $HO_2C \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H \rightarrow$   
 $H_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H \rightarrow H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$  (BLAISE, HOUILLON, C. r. 143, 362). — F:  
187–188°. Leicht löslich in siedendem, sehr wenig in kaltem Wasser. — Hydrochlorid.  
Krystalle (aus Wasser).

$\kappa$ -Amino-decansäure,  $\kappa$ -Amino-caprinsäure  $C_{10}H_{21}O_2N$ . Zur Konstitution vgl.  
BLAISE, HOUILLON, C. r. 143, 362. — B. Durch 10-stdg. Erhitzen von  $\kappa$ -Benzoylamino-caprin-  
säure mit konz. Salzsäure auf 110–120° (KRAFFT, B. 39, 2197). — Schmilzt gegen 164°  
(Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. — Hydro-  
chlorid. Zerfließliche Krystalle. —  $2 C_{10}H_{21}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle.

### 2. Aminoderivate der 2,6-Dimethyl-octansäure-(8) $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

3-Amino-2,6-dimethyl-octansäure-(8),  $\epsilon$ -Amino- $\beta,\zeta$ -dimethyl-heptan- $\alpha$ -carbon-  
säure,  $\epsilon$ -Amino- $\beta,\zeta$ -dimethyl-caprylsäure  $C_{10}H_{21}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$   
 $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (optisch aktive Form). B. Das zugehörige Lactam (Syst. No. 3179)  
entsteht beim Erwärmen von Menthonoxim mit Schwefelsäure; man spaltet dasselbe durch  
Erhitzen mit Salzsäure auf (WALLACH, A. 312, 197). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt  
bei 194–195° unter Bildung des Lactams. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol



und Äther. Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Menthonensäure. — Hydrochlorid. In wäßr. Lösung linksdrehend.

**Äthylester**  $C_{11}H_{23}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure und Alkohol durch HCl (WALLACH, A. 312, 198). — Dickes Öl.  $Kp_{12}$ : 136–137°. — Wird beim Stehen an der Luft, wahrscheinlich unter Aufnahme von  $CO_2$ , allmählich fest und schmilzt dann bei 50–53°.

**$\epsilon$ -Dimethylamino- $\beta$ - $\zeta$ -dimethyl-caprylsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des  $\epsilon$ -Dimethylamino- $\beta$ - $\zeta$ -dimethyl-caprylsäure-methylbetains**  $C_{13}H_{29}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das entsprechende Betain (s. u.) wird erhalten, wenn man das aus  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ - $\zeta$ -dimethyl-caprylsäure-äthylester mit  $CH_3I$  entstehende quartäre Jodid (s. u.) in das Chlorid überführt, dieses mit feuchtem Silberoxyd behandelt und die entstandene Ammoniumbase erhitzt (WALLACH, KÖSCH, C. 1902 I, 1295; vgl. WALL., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 384). — Chlorid. *B.* Aus dem Betain  $C_{13}H_{27}O_2N$  (s. u.) und HCl. *F*: 191–192°.

**Anhydrid,  $\epsilon$ -Dimethylamino- $\beta$ - $\zeta$ -dimethyl-caprylsäure-methylbetain**  $C_{13}H_{27}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO$   
 $N(CH_3)_2 \text{ ————— } O$ . *B.* siehe im vorstehenden Artikel.

**$\epsilon$ -Dimethylamino- $\beta$ - $\zeta$ -dimethyl-caprylsäure-äthylester-jodmethylat**  $C_{15}H_{31}O_2NI = (CH_3)_2CH \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot I] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von  $CH_3I$  auf  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ - $\zeta$ -dimethyl-caprylsäure-äthylester (WALLACH, KÖSCH, C. 1902 I, 1295). — *F*: 117°.

3. **Aminoderivate der 3-Methoxyäthyl-heptansäure-(1)**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**6-Amino-3-methoxyäthyl-heptansäure-(1),  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ -isopropyl-hexan- $\alpha$ -carbon-säure,  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure**  $C_{10}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. WALLACH, A. 323, 324. — *B.* Das zugehörige Lactam  $C_{10}H_{19}ON$  (Syst. No. 3179) entsteht beim Erwärmen von Tetrahydrocarvonoxim mit einem Gemisch von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. konz. Schwefelsäure; man spaltet es durch Erhitzen mit Salzsäure auf (WALLACH, A. 312, 203). — Durchsichtige Krystalle (aus Wasser). *F*: 201–202°. Schwer löslich in kaltem, langsam in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (W., A. 312, 203). Liefert bei Einw. von salpetriger Säure 3-Methoxyäthyl-heptanol-(6)-säure-(1) (Bd. III, S. 358) und deren Lacton, außerdem 3-Methoxyäthyl-heptan-(5)-säure-(1) (Bd. II, S. 457) (W., A. 323, 328). — Hydrochlorid. Krystalle. Löslich in Alkohol (W., A. 323, 325).

**$\epsilon$ -Amino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure-methylester**  $C_{11}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot [CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2]] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (WALLACH, A. 323, 326). —  $Kp_{16}$ : 133–134°.

**$\epsilon$ -Amino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure-äthylester**  $C_{13}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot [CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2]] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Kochen von  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure mit alkoh. Salzsäure (WALLACH, A. 323, 325). — Wasserhelle geruchlose Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 149°. — Liefert mit  $NaNO_2$  in essigsaurer Lösung 3-Methoxyäthyl-heptanol-(6)-säure-(1)-äthylester und 3-Methoxyäthyl-heptan-(5)-säure-(1)-äthylester.

**$\epsilon$ -Dimethylamino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des  $\epsilon$ -Dimethylamino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure-methylbetains**  $C_{13}H_{29}O_3N = CH_3 \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das entsprechende Betain (s. u.) entsteht, wenn man das Jodmethylat des  $\epsilon$ -Dimethylamino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure-äthylesters mit feuchtem Silberoxyd umsetzt und die Lösung der entstandenen Ammoniumbase eindampft (WALLACH, A. 323, 328). — Chlorid. Nicht krystallisierbar, hygroskopisch. —  $2 C_{13}H_{29}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ .

**Anhydrid,  $\epsilon$ -Dimethylamino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure-methylbetain**  $C_{13}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO$   
 $N(CH_3)_2 \text{ ————— } O$ . *B.* siehe im vorstehenden Artikel. — Gelbliche, harte, hygroskopische Masse (WALLACH, A. 323, 328).

**$\epsilon$ -Dimethylamino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure-äthylester-hydroxymethylat**  $C_{15}H_{31}O_3N = CH_3 \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Jodid entsteht aus  $\epsilon$ -Amino- $\beta$ -isopropyl-önanthsäure-äthylester und überschüssigem Methyljodid (WALLACH, A. 323, 327). — Salze. Chlorid. *B.* Aus dem Jodid mit  $AgCl$ . Sehr hygroskopisch. —  $C_{15}H_{31}O_2N \cdot I$ . Gelb, krystallinisch. —  $2 C_{15}H_{31}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ .

**11. Aminoderivate der Tridecansäure**  $C_{13}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ .

**13-Amino-tridecansäure**  $C_{13}H_{27}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim 3–4-stdg. Erhitzen der 13-Pelargonylamino-tridecansäure (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 230–250°; mit  $Ag_2O$  erhält man daraus das Silbersalz, mit  $H_2S$  aus letzterem die freie Säure (BARUCH, *B.* **26**, 1870). — Krystallpulver. *F.*: 163°. Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser und Alkohol. —  $AgC_{13}H_{26}O_2N$ . Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $C_{13}H_{27}O_2N + HCl$ . Krystallinisch. *F.*: 132°. Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. —  $2 C_{13}H_{27}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**13-Amino-tridecansäure-äthylester**  $C_{15}H_{31}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von  $HCl$  in eine alkoh. Lösung des Hydrochlorids der Säure (BARUCH, *B.* **26**, 1871). — Krystalle (aus wäbr. Alkohol). *F.*: 73°. —  $C_{15}H_{31}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 145°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Schmeckt intensiv bitter.

**13-Pelargonylamino-tridecansäure**  $C_{22}H_{43}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. des Oxims der  $\nu$ -Keto-behensäure (Bd. III, S. 726) mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° (HOLT, BARUCH, *B.* **26**, 841). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 84–85°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, warmem Äther und Aceton, leicht in Chloroform.

**13-Pelargonylamino-tridecansäure-äthylester**  $C_{24}H_{47}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von  $HCl$  in eine absol.-alkoh. Lösung der 13-[Pelargonylamino]-tridecansäure oder beim Eintragen einer konz.-schwefelsauren Lösung des Oxims der  $\nu$ -Keto-behensäure in absol. Alkohol (HOLT, BARUCH, *B.* **26**, 842). — *F.*: 54°. Leicht löslich in Aceton, sehr leicht in Alkohol und Eisessig, äußerst leicht in Chloroform.

**12. Aminoderivat der Tetradekansäure**  $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-tetradekansäure-(1),  $\alpha$ -Amino-myristinsäure**  $C_{14}H_{29}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 5–6-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-myristinsäure (Bd. II, S. 368) mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 100° (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* **22**, 1747). — Krystallpulver (aus heißem Eisessig). *F.*: 253°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und verd. Säuren.

**13. Aminoderivate der Hexadecansäure**  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-hexadecansäure-(1),  $\alpha$ -Amino-palmitinsäure**  $C_{16}H_{33}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-palmitinsäure und alkoh. Ammoniak bei 130–140° (HELL, JORDANOW, *B.* **24**, 291). — Krystallpulver (aus heißem Eisessig). Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol usw., schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Eisessig. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid eine amorphe, in Äther und Alkohol lösliche Acetylverbindung.

**$\alpha$ -Guanidino-palmitinsäure**  $C_{17}H_{35}O_2N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-palmitinsäure mit wäbr. Guanidinlösung und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (RAMSAY, *B.* **41**, 4391). — Achteckige Krystalle (aus heißem Methylalkohol). Sintert, rasch erhitzt, gegen 170° (korr.), schmilzt unter Schäumen gegen 173° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Äther, Aceton. Löslich in Alkalien und konz. Säuren. —  $2 C_{17}H_{35}O_2N_3 + HCl$ . Achteckige Krystalle (aus Methylalkohol), zersetzt sich gegen 132–134° (korr.). —  $2 C_{17}H_{35}O_2N_3 + HNO_3$ . Nadeln (aus Methylalkohol). *F.*: 155–156° (korr.) (Zers.).

**14. Aminoderivate der Octadecansäure**  $C_{18}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-octadecansäure-(1),  $\alpha$ -Amino-stearinsäure**  $C_{18}H_{37}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 7–8-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-stearinsäure mit alkoh. Ammoniak auf 135–140° (HELL, SADOWSKY, *B.* **24**, 2395). — Krystallpulver (aus Eisessig). *F.*: 221–222°. Leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol usw.

**$\alpha$ -Amino-stearinsäure-methylester**  $C_{19}H_{39}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus  $\alpha$ -Amino-stearinsäure und Methylalkohol durch  $HCl$  (E. FISCHER, KROPP, *A.* **362**, 339). —  $C_{19}H_{39}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Essigester). *F.*: 112° (korr.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, ziemlich leicht in heißem Benzol und heißem Wasser, weniger in heißem Aceton, sehr leicht in heißem Alkohol.

**$\alpha$ -Amino-stearinsäure-äthylester**  $C_{20}H_{41}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus  $\alpha$ -Amino-stearinsäure und absol. Alkohol durch  $HCl$  (E. F., K., *A.* **362**, 340). —  $C_{20}H_{41}O_2N + HCl$ . Nadelchen (aus Essigester). Sintert gegen 86° und ist

bei 89° (korr.) völlig geschmolzen. Leicht löslich in heißem Benzol und warmem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton, löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Äther und Petroläther.

$\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-stearinsäure  $C_{30}H_{58}O_2NCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-stearinsäure-methylester mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (E. F., K., A. 362, 343). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). Sintert bei 103°, ist bei 107° (korr.) völlig geschmolzen. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform.

$\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-stearinsäure-methylester  $C_{31}H_{60}O_2NCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man führt salzsauren  $\alpha$ -Amino-stearinsäure-methylester mit Natriummethylat in den freien Ester über und setzt diesen mit Chloracetylchlorid in Chloroform um (E. F., K., A. 362, 341). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 78° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

$\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-stearinsäure-äthylester  $C_{33}H_{64}O_2NCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Amino-stearinsäure-äthylester und Chloracetylchlorid in Chloroform (E. F., K., A. 362, 342). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 68° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

$\alpha$ -[Glycylamino]-stearinsäure  $C_{30}H_{60}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -[Chloracetyl-amino]-stearinsäure und bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. F., K., A. 362, 344). — Stäbchen (aus Eisessig + Äther). Bräunt sich gegen 200°, schmilzt gegen 218° (korr.) zu einer dunklen Flüssigkeit. Sehr wenig löslich außer in Eisessig. Löslich in warmer alkoh. Natronlauge; löslich in heißer sehr verd. Salzsäure, schwerer löslich in starker Salzsäure.

## 15. Aminoderivate der Eikosansäure $C_{20}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot CO_2H$ .

2-Amino-eikosansäure-(1),  $\alpha$ -Amino-arachinsäure  $C_{20}H_{41}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-arachinsäure mit überschüssigem konz. alkoh. Ammoniak auf 140° (BACZEWSKI, M. 17, 539). — Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 212—214° (Gasentwicklung). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform. —  $NaC_{20}H_{40}O_2N$ . Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol. —  $Ca(C_{20}H_{40}O_2N)_2$ . Amorph.

$\alpha$ -Amino-arachinsäure  $C_{20}H_{41}O_2N = C_{19}H_{39}(NH_2)(CO_2H)$ . *B.* Aus Nitroarachinsäure (Bd. II, S. 390) und  $SnCl_4$  (TASSINARI, G. 8, 308; B. 11, 2031). — *F.*: 59°. Wenig löslich in Äther, reichlicher in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Basen und Säuren.

## 16. Aminoderivat der Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2 = C_{24}H_{48} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Amino-cerotinsäure  $C_{26}H_{53}O_2N = C_{24}H_{48} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-cerotinsäure (Bd. II, S. 395) mit alkoh. Ammoniak auf 140° (MARIE, A. ch. [7] 7, 232). — Krystallpulver. Schmilzt gegen 215° unter Zers. Kaum löslich in Alkohol usw.

## 17. Aminoderivat der Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2 = C_{28}H_{57} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Amino-melissinsäure  $C_{30}H_{61}O_2N = C_{28}H_{57} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-melissinsäure (Bd. II, S. 396) mit alkoh. Ammoniak auf 140° (MARIE, A. ch. [7] 7, 236). — Krystallpulver. *F.*: 205° (Zers.). Unlöslich in Alkohol usw.

## b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-2} O_2$ .

### 1. Aminoderivate der Propensäure $C_3H_4O_2 = CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -[Acetaminomethylen-amino]-acrylsäure  $C_5H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH \cdot N \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ . Eine Verbindung  $C_5H_8O_3N_2$ , die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. bei 4-Oxo-pyrimidin-dihydrid  $HC \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{---} \end{smallmatrix} CH$  (Syst. No. 3565).

$\beta$ -[N-Methyl-N-carbaminylo-amino]-acrylsäure,  $\beta$ -Methylureido-acrylsäure, N-Methyl-N-[ $\beta$ -carboxy-vinyl]-harnstoff  $C_5H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Behandeln der absol.-alkoh. Lösung von Methyluracilcarbonsäureäthylester  $OC \begin{smallmatrix} \text{N}(CH_3) \\ \text{---} \end{smallmatrix} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3697) mit 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat und Zersetzen

des gebildeten gelatinösen Niederschlages durch verd. Salzsäure (MÜLLER, *J. pr.* [2] 56, 498). — Täfelchen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 300°.

$\beta, \beta$ -Dichlor- $\alpha$ -amino-acrylsäure  $C_3H_3O_2NCl_2 = Cl_2C:NH \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit Dichlorbrenztraubensäureimid  $CHCl_2 \cdot C(:NH) \cdot CO_2H$ , Bd. III, S. 622, vgl. auch S. 623.

$\beta, \beta$ -Dibrom- $\alpha$ -amino-acrylsäure  $C_3H_3O_2NBr_2 = CBr_2:C(NH_2) \cdot CO_2H$ . Derivate dieser Verbindung s. Bd. III, S. 625.

$\alpha$ -[Carbäthoxy-amino]- $\beta$ -[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure  $C_5H_{11}O_4N_2S = HN:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH:C(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$  s. S. 524.

## 2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_6O_2$ .

1. *Aminoderivate der Buten-(2)-säure*  $C_4H_6O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino-crotonsäure  $C_4H_7O_2N = CH_3 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2H$  bzw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit  $\beta$ -Imino-buttersäure  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH \cdot CO_2H$  bzw. deren Estern usw., Bd. III, S. 631, 632 u. 654 ff.

$\beta$ -Alkylamino-crotonsäuren  $CH_3 \cdot C(NH \cdot R):CH \cdot CO_2H$  sind bei den einzelnen Alkylaminen als Derivate der Acetessigsäure eingeordnet, z. B.  $\beta$ -Methylamino-crotonsäure-äthylester  $CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bei Methylamin, S. 80.

$\beta$ -Diäthylamino-crotonsäure-äthylester  $C_{10}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C[N(C_2H_5)_2]:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei 3–4-wöchigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Diäthylamin (KUCKERT, B. 18, 619). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 160–163°. — Liefert mit Paraldehyd und  $H_2SO_4$  kein Kondensationsprodukt, sondern zerfällt in Acetessigester und Diäthylamin. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid entsteht 5-Äthoxy-3-diäthylamino-4-benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolin  $CH_3 \cdot C[N(C_2H_5)_2] \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(O \cdot C_2H_5) \cdot$   $\searrow$   $N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3784) (PRAGER, B. 34, 3600; 36, 1451).

Äthylen-bis-[ $\beta$ -amino-crotonsäure]  $C_{10}H_{18}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH:C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$  und ihre Derivate sind desmotrop mit Verbindung  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  bzw. deren Derivaten, S. 254–255.

2. *Aminoderivat der Methylpropensäure*  $C_4H_6O_2 = CH_3:C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Guanidino- $\alpha$ -methyl-acrylsäuren  $C_5H_9O_2N_3 = (H_2N)_2C:N \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$  s. Bd. III, S. 669.

## 3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_5H_8O_2$ .

1. *Aminoderivat der Penten-(1)-säure*  $C_5H_8O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

4-Amino-penten-(1)-säure,  $\alpha$ -Amino-allylessigsäure  $C_5H_9O_2N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man verseift den durch Erhitzen von Natrium-Phthalimidomalon-säurediäthylester mit überschüssigem Allyljodid auf 125–140° entstehenden Phthalimido-allylmalon-säurediäthylester mit Natronlauge und zersetzt die entstandene  $\alpha$ -[o-Carboxy-benzoyl]-amino-allylmalon-säure  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot CH:CH_2)(CO_2H)_2$  durch Eindampfen mit Salzsäure (SÖRENSEN, B. 41, 3388; vgl. C. 1905 II, 400). — Blättchen. F: 250–257° (korr.) (Gasentwicklung). Ziemlich löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. Schmeckt süß.

2. *Aminoderivate der 2-Methyl-buten-(2)-säure-(1)*  $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -methyl-crotonsäure  $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot C(NH_2):C(CH_3) \cdot CO_2H$  bzw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -methyl-buttersäure  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  bzw. deren Estern usw., Bd. III, S. 679, 680, 681.

Äthylen-bis-[ $\beta$ -amino- $\alpha$ -methyl-crotonsäure-äthylester]  $C_{16}H_{28}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , S. 255.

3. *Aminoderivat der 2-Methyl-buten-(2)-säure-(4)*  $C_5H_8O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Amino- $\beta, \beta$ -dimethyl-acrylsäure-äthylester  $C_7H_{13}O_2N = (CH_3)_2C:C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Imino-isovaleriansäure-äthylester  $(CH_3)_2CH \cdot C(:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 683.

4. *Aminoderivat des 2-Methylsäure-butens-(1)*  $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -[S-Äthyl-isothioureido-methylen]-buttersäure  $C_5H_{10}O_2N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot N : C(NH_2) \cdot S \cdot C_2H_5$  bzw.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH : N \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$  s. Bd. III, S. 682, Z. 26 v. u.

4. *Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_6H_{10}O_2$ .*

1. *Aminoderivat der 2-Methyl-penten-(2)-säure-(1)*  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

3-Amino-2-methyl-penten-(2)-säure-(1)  $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CH_3) \cdot CO_2H$  bzw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -methyl-n-valeriansäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  bzw. deren Estern usw., Bd. III, S. 686, 687, 688.

2. *Aminoderivate des 3-Methylsäure-pentens-(2)*  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -äthyl-crotonsäure-alkylester  $CH_3 \cdot C(NH_2) : C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot R$  sind nach der desmotropen Formel  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot R$  eingeordnet, s. Bd. III, S. 691, 693.

Äthylen-bis-[ $\beta$ -amino- $\alpha$ -äthyl-crotonsäure-äthylester]  $C_{18}H_{32}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5) : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3) : C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) : C(CH_3) \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , S. 255.

5. *Aminoderivat des 3-Methylsäure-hexens-(2)*  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH_3$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -propyl-crotonsäure-äthylester  $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:C(NH_2) \cdot CH_3) : CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -propyl-buttersäure-äthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 700.

6. *Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_8H_{14}O_2$ .*

1. *Aminoderivat der Octen-(2)-säure-(1)*  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Diäthylamino- $\beta$ -n-amyl-acrylsäure-äthylester  $C_{14}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C[N(C_2H_5)_2] : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus n-Amyl-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 487) und Diäthylamin bei 100° (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 143, 597; Bl. [3] 35, 1193). — Öl.  $K_{p_{26}}$ : 170–178°.  $D^{20}_4$ : 0,9316. Wird von Säuren in Diäthylamin und n-Capronyl-essigester gespalten.

2. *Aminoderivat des 3-Methylsäure-heptens-(2)*  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -butyl-crotonsäure-amid  $C_8H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:C(NH_2) \cdot CH_3) : CO \cdot NH_2$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -butyl-buttersäure-amid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CO \cdot NH_2$ , Bd. III, S. 706.

3. *Aminoderivat des 3-Methylsäure-heptens-(3)*  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ - $\gamma$ -diäthyl-crotonsäure-nitril  $C_8H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(C_2H_5) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -äthyl-n-capronsäure-nitril  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$ , Bd. III, S. 706.

4. *Aminoderivat des 2-Methyl-4-methylsäure-hexens-(4)*  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -isobutyl-crotonsäure-äthylester  $C_{10}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:C(NH_2) \cdot CH_3) : CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -isobutyl-buttersäure-äthylester  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 707.

7. *Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_9H_{16}O_2$ .*

1. *Aminoderivat der Nonen-(2)-säure-(1)*  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Diäthylamino- $\beta$ -n-hexyl-acrylsäure-äthylester  $C_{15}H_{29}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C[N(C_2H_5)_2] : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus n-Hexyl-propionsäure-äthylester und Diäthylamin bei 100° (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 143, 597; Bl. [3] 35, 1194). — Öl.  $K_{p_{24}}$ : 185–195°;  $K_{p_{26}}$ : 190–200°.  $D^{20}_4$ : 0,9211. — Wird von Säuren in Diäthylamin und Onanthoylessigester gespalten.

2. *Aminoderivat des 2-Methyl-5-methylsäure-heptens-(5)*  $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot CH_3$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -isoamyl-crotonsäure-äthylester  $C_{11}H_{20}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(NH_2) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -isoamyl-buttersäure-äthylester  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ , Bd. III, S. 715.

3. *Aminoderivat der 2-Methyl-3-äthyl-hexen-(1)-säure*  $C_9H_{16}O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\epsilon$ -Amino- $\gamma$ -isopropenyl-n-capronsäure  $C_9H_{17}O_2N = CH_2 : C(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Aufspaltung des zugehörigen Lactams  $\begin{matrix} CH_2 & & CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ & \diagdown & / \\ & C & \cdot CH \\ & / & \diagdown \\ CH_3 & & CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \end{matrix}$  (Syst. No. 3180) (SEMMLER, HOFFMANN, B. 37, 240). — F: 204—206°.

4. *Aminoderivate des 2,5-Dimethyl-3-methylsäure-hexens-(2)*  $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : C(CH_3)_2$ .

$\gamma$ -Dimethylamino- $\alpha$ -isopropyliden-isocapronsäure-amid  $C_{11}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2) : C(CH_3)_2$ . B. Durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von N- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Pentamethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamid-jodmethylat.  $H_2N \cdot CO \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2I$  (Syst. No. 3244)

mit verd. Kalilauge (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, B. 36, 3363). — Hygroskopische Krystalle (aus Äther). F: 98°. Kp<sub>13</sub>: 170°. Leicht löslich in den meisten Mitteln.

$\gamma$ -Dimethylamino- $\alpha$ -isopropyliden-isocapronsäure-amid-hydroxymethylat  $C_{12}H_{26}O_2N_2 = HO \cdot N(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2) : C(CH_3)_2$ . B. Das Jodid entsteht aus  $\gamma$ -Dimethylamino- $\alpha$ -isopropyliden-isocapronsäure-amid und Methyljodid in Benzol; mit Silberoxyd und Wasser erhält man eine Lösung der Base (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, B. 36, 3363). — Sirup. Löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion. — Zerfällt bei ca. 140° in Trimethylamin und  $\alpha, \beta$ -Diisopropyliden-propionsäureamid (Bd. II, S. 491). —  $C_{12}H_{25}ON_2 \cdot I$ . Prismen (aus Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

8. *Aminoderivat des 2,8-Dimethyl-4-methylsäure-nonens-(4)*  $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha, \gamma$ -diisobutyl-crotonsäure-nitril  $C_{12}H_{22}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Isocapronyl-isocapronsäure-imid-nitril  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , Bd. III, S. 723.

## 2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

### a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-2} O_4$ .

1. *Aminoderivate der Propandisäure*  $C_3H_4O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Aminopropandisäure, Aminomethandicarbonsäure, Aminomalonsäure  $C_3H_5O_4N = H_2N \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Reduktion von isonitrosomalonsäurem Kalium (Bd. III, S. 768—769) in Wasser mit Natriumamalgam (BAEYER, A. 131, 295). Durch Reduktion von Nitromalonsäurediamid (Bd. II, S. 597) in Wasser mit Natriumamalgam (RUHEMANN, ORTON, Soc. 67, 1007). Bei der Einw. von Ammoniak auf Chlormalonsäure oder besser auf Brommalonsäure in Methylalkohol (LUTZ, B. 35, 2549). Durch Kochen von Uramil

$OC \begin{matrix} \diagup NH \cdot CO \\ \diagdown NH \cdot CO \end{matrix} CH \cdot NH_2$  (Syst. No. 3774) mit Kalilauge, neben anderen Produkten (PILOTY,

FINCKH, A. 333, 77, 78, 80). Zur Isolierung der Säure fällt man mit Bleiacetat das Bleisalz, zersetzt dasselbe durch Schwefelwasserstoff und verdunstet die erhaltene Lösung der freien Säure im Vakuum (B.). — Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (R., O.; L.; vgl. B.). Verliert das Krystallwasser langsam im Vakuum über Schwefelsäure (B.; R., O.). Schmilzt bei 109° (R., O.) (unter Entwicklung von Kohlendioxyd) (B.; R., O.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $7,74 \cdot 10^{-4}$  (L.). Reagiert gegen Bariumhydroxyd unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator fast als einbasische Säure (L.). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt und beim Erwärmen in wäßr. Lösung in Glycin und Kohlendioxyd (B.). Wird in wäßr. Lösung durch Jod zu Mesoxalsäure oxydiert (B.). —  $NH_4C_3H_4O_4N$  (bei 100°) (R., O.; vgl. L.). —  $KC_3H_4O_4N$ . Krystalle (aus Wasser + Alkohol) (P., F.). —  $AgC_3H_4O_4N$ . Fast unlöslich in Wasser (L.). —  $Ag_2C_3H_3O_4N$ . Niederschlag (R., O.). —  $Pb(C_3H_4O_4N)_2$ . Nadeln (B.; R., O.).

**Aminomalonsäuredimethylester**  $C_5H_8O_4N = H_2N \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Reduktion von Isonitrosomalonsäuredimethylester mit Aluminiumamalgam + Wasser in Äther; man fällt mit HCl das Hydrochlorid (PILOTY, NERESHEIMER, *B.* 39, 515). —  $C_5H_8O_4N + HCl$ . Häufig zu Zwillingen verwachsene, rautenförmige Blättchen (aus Methylalkohol + Äther). *F:* 159° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Methylalkohol, unlöslich in Äther.

**Aminomalonsäurediäthylester**  $C_7H_{12}O_4N = H_2N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Reduktion von Isonitrosomalonsäurediäthylester mit Aluminiumamalgam + Wasser in Äther; man fällt mit HCl das Hydrochlorid (P., N., *B.* 39, 514). Das Hydrochlorid entsteht (weniger vorteilhaft) durch Behandlung von aminomalonsäurem Salz mit absol. Alkohol und HCl (P., N.). — Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf das Hydrochlorid, Extraktion des Reaktionsproduktes mit Äther und Verdampfen des Äthers erhält man eine intensiv gelbe, dickflüssige, sehr zersetzliche Masse, die größtenteils aus Diazomalonestern bestehen dürfte; beim Erhitzen zerfällt sie explosionsartig unter Entwicklung von  $N_2$  und großen Mengen  $CO_2$ ; äther. oder alkoh. Jodlösung wirkt nur äußerst langsam ein, während konz. wäbr. Ammoniak innerhalb einiger Stunden unter Abscheidung einer kristallinischen farblosen und einer amorphen gelbbraunen Substanz Zers. herbeiführt, wobei sich die Flüssigkeit dunkelgelb färbt (Unterschiede von Diazoessigester). —  $C_7H_{12}O_4N + HCl$ . Wird am besten durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt. Nadeln (aus Aceton). *F:* 162° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther.

**Aminomalonsäurediamid, Aminomalonamid**  $C_3H_5O_3N_3 = H_2N \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Durch Umsetzung der Aminomalonsäureester-Hydrochloride mit kaltem konz. wäbr. Ammoniak (PILOTY, NERESHEIMER, *B.* 39, 516). Wurde einmal zufällig erhalten beim Erhitzen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoh. Ammoniak (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 607). Das Hydrojodid entsteht durch Reduktion von Isonitrosomalonamid mit HI (WHITELEY, *Soc.* 77, 1044). — Nadelchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Bräunt sich bei 185–186°, schmilzt bei 192° unter Zers. (P., N.); *F:* 182° (C., G.). Sehr leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther (P., N.). —  $C_3H_5O_3N_3 + HI$ . Prismatische Krystalle (W.).

**Aminomalonsäuredinitril, Aminomalonitril** (trimolekulare Blausäure, Tricyanwasserstoff)  $C_3H_3N_3 = H_2N \cdot CH(CN)_2$ . *B.* Bei längerem Stehen von wasserfreier oder wäbr. Cyanwasserstoffsäure mit säurebindenden Stoffen, z. B. Epichlorhydrin (LANGE, *B.* 6, 99), Dimethylanilinoxid (Ausbeute 50% der Theorie) (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* 35, 1083), mit Cyaniden, Carbonaten oder Hydroxyden der Alkalien (WIPPERMANN, *B.* 7, 768), neben amorphen braunen Produkten. Beim Versetzen von reiner wasserfreier Cyanwasserstoffsäure mit einem Stückchen festem Cyankalium, neben einem schwarzen unlöslichen Körper (LESCOEUR, RIGAUT, *C. r.* 89, 311; *Bl.* [2] 34, 473). Man zieht das gebildete Prod. mit Äther aus und kristallisiert die beim Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Krystalle aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um (W.). — Triklone (?) (W.). Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei 140°, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 180° (W.), 184,5° (B., RU.). Verpufft in höherer Temp. unter Entwicklung von HCN (LA.; W.). 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 0,55 Tle., bei 100° ca. 5 Tle. (W.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther (LA.); löslich in kochendem Benzol (LE., RI.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $NH_3$ , HCN und braune Substanzen (W.). Wird beim Erwärmen mit Barythydrat (LA.; W.) oder Salzsäure (W.) in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Glycin gespalten. Gibt mit Platinchlorid eine grüne Färbung (LE., RI.).

**Formaminomalonsäuredimethylester**  $C_6H_{10}O_5N = OHC \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Isonitrosomalonsäuredimethylester in warmer Ameisensäure (D: 1,22) durch Eintragen von Zinkstaub (CONRAD, SCHULZE, *B.* 42, 733). — Krystalle (aus Methylalkohol). *F:* 85°. Siedet bei 250° unter partieller Zers. Schwer löslich in Äther.

**Formaminomalonsäurediäthylester**  $C_8H_{14}O_5N = OHC \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Analog dem entsprechenden Dimethylester (C., SCH., *B.* 42, 733). — *F:* 48°.

**Formaminomalonsäure-äthylester-amid**  $C_6H_{10}O_5N_2 = OHC \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Isonitrosocyanessigsäureäthylester in Ameisensäure (D: 1,22) durch Zusatz von Zinkstaub auf dem Wasserbade (C., SCH., *B.* 42, 736). — Krystalle (aus Essigester). *F:* 142°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

**Formaminomalonsäurediamid**  $C_4H_7O_3N_3 = OHC \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus Isonitrosomalonsäurediamid in Ameisensäure (D: 1,22) durch Eintragen von Zinkstaub (C., SCH., *B.* 42, 733). Aus Formaminomalonsäuredimethylester bei längerem Stehen mit überschüssigem konz. Ammoniak (C., SCH., *B.* 42, 734). Aus Formaminomalonsäure-äthylester-amid bei der Einw. von Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 90° (C., SCH., *B.* 42, 737). Durch Reduktion von Desoxyfulminursäure  $NC \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$  oder Fulminursäure

$\text{NC}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  mit Zink und Ameisensäure (C., SCH., B. 42, 738). — Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei 195–200° graublau, schmilzt bei 206° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

[Carbaminyl-amino]-malonsäure, Ureidomalonsäure, [Dicarboxy-methyl]-harnstoff  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Durch Spaltung von Pseudoharnsäure  $\text{OC}\begin{smallmatrix} \text{NH}\cdot\text{CO} \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  mit Kalilauge, daher bei der Einw. von Alkali auf Uramil  $\text{OC}\begin{smallmatrix} \text{NH}\cdot\text{CO} \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}\cdot\text{NH}_2$  als sekundäres Reaktionsprodukt (PILOTY, FINCKE, A. 333, 80).

— Prismen (aus Wasser + Alkohol). F: 148–150° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Äther. — Beim Kochen mit Wasser entstehen Hydantonsäure und  $\text{CO}_2$ . —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Wasser + Alkohol). — Silbersalz. Prismen. —  $\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Schwer löslich. —  $\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Ziemlich löslich in heißem Wasser.

Iminodimalonsäure-tetraamid, Imino-bis-malonamid  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_6 = \text{NH}[\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2]_2$ . B. Beim Erhitzen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoh. Ammoniak auf 130° bis 140° (CONRAD, GUTZEIT, B. 15, 607). — Prismen (aus heißem Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Diaminomalononsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  bezw. ihre Derivate s. Bd. III, S. 767 u. 773.

Bis-[dimethylamino]-malonsäure-dimethylester  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = [(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$  s. S. 80–81.

## 2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ .

### 1. Aminoderivate der Butandisäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Aminobutandisäuren,  $\alpha$ -Amino-äthan- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäuren, Aminobernsteinsäuren, Asparaginsäuren  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

a) In salzsaurer Lösung linksdrehende Asparaginsäure, d-Asparaginsäure, Rechtsasparaginsäure  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, B. 29, 1379. — B. Beim Kochen von d-Asparagin (s. u.) mit verd. Salzsäure (PRUTTI, G. 16, 278; 17, 185; B. 19, 1694). Aus l-Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) und wäbr. Ammoniak zuerst bei –40° bis –50° (1 Stde.), dann bei 3–5° (1 Tag), endlich bei Zimmertemp. (1 Tag) (E. FISCHER, RASKE, B. 40, 1053). Durch Spaltung von dl-Asparaginsäure (S. 483). Aus einer heißen Lösung von Benzoyl-dl-asparaginsäure und 2 Mol.-Gew. Brucin scheidet sich beim Erkalten das schwer lösliche neutrale Brucinsalz der Benzoyl-l-asparaginsäure aus, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und durch sukzessive Behandlung mit Kalilauge und mit Salzsäure in Benzoyl-l-asparaginsäure übergeführt wird. Aus den bei der Krystallisation des benzoyl-l-asparaginsäuren Brucins zurückbleibenden Mutterlaugen entfernt man das Brucin, worauf man die so erhaltene rohe Benzoyl-d-asparaginsäure durch Überführung in das schwer lösliche saure Brucinsalz reinigt. Die reinen Benzoylasparaginsäuren werden schließlich durch Erhitzen mit der 8-fachen Menge 10%iger Salzsäure auf 100° und Neutralisieren der erhaltenen salzsauren Salze mit der berechneten Menge Kalilauge in die freien Asparaginsäuren verwandelt (E. FISCHER, B. 32, 2463). — Krystallographisches: GRATTAROLA, Z. Kr. 20, 619.  $[\alpha]_D^{25} = -25,5^\circ$  (0,3419 g in 8,2273 g salzsaurer Lösung) (E. F., B. 32, 2464).

In wäbriger Lösung rechtsdrehende 2-Amino-butanamid-(4)-säure, [d-Asparaginsäure]- $\beta$ -monoamid, d- $\beta$ -Asparagin, d-Asparagin  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . V. Neben gewöhnlichem Asparagin (S. 476) in Wickenkeimlingen (PRUTTI, G. 16, 276; 17, 182; B. 19, 1691). — B. Ein Gemisch gleicher Mengen d- und l-Asparagin entsteht aus dl-Asparaginsäure- $\beta$ -monoäthylester  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 484) und alkoh. Ammoniak, am besten bei 100° (Pr., G. 17, 127, 188; 18, 460); aus Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und konz. alkoh. Ammoniak bei 105–110° (Pr., B. 29, 2070; G. 27 I, 147); aus inakt. Dioxopiperazindiessigsäurediamid

$\text{HN}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  (Syst. No. 3699) und wäbr. Ammoniak bei 100° (KÖRNER, MENOZZI, G. 17, 175, 229; vgl. Pr., B. 29, 2070; G. 27 I, 146; E. FISCHER, KÖNIGS, B. 37, 4586); das beim Verdunsten der inaktiven Lösung gleicher Teile von d- und l-Asparagin sich ausscheidende Krystallgemenge der aktiven Asparagine läßt sich mechanisch durch Auslesen trennen (Pr., G. 16, 276; 17, 186; B. 19, 1694); Abscheidung von d-Asparagin aus übersättigten inaktiven Lösungen gleicher



Teile der beiden aktiven Asparagine durch Einimpfen von einzelnen hemiedrischen (?) Glycin-Krystallen: OSTROMYSSLENSKI, *B.* 41, 3041. — Rhombisch bisphenoidisch (GRATTAROLA, *G.* 16, 276; 17, 183; *B.* 19, 1691; *Z. Kr.* 20, 618; LA VALLE, *G.* 17, 176, 230; SCACCHI, *B.* 29, 2071; *G.* 27 I, 148; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 278); ist mit l-Asparagin (gewöhnlichem Asparagin) — abgesehen von der Stellung der hemiedrischen Flächen — kristallographisch identisch (FREUNDLER, *C. r.* 125, 657). Enthält 1  $H_2O$  (vgl. GRATTAROLA).  $D_{20}^{25}$ : 1,543 (*Pl.*, *G.* 34 II, 43). Gleicht ganz dem l-Asparagin und verhält sich auch wie dieses, besitzt aber süßen Geschmack (vgl. dazu PASTEUR, *C. r.* 103, 138) und ist in wäßr. Lösung rechtsdrehend (*Pl.*, *G.* 16, 276, 277; 17, 182; *B.* 19, 1692).  $[\alpha]_D^{25}$ : +5,41° (in gesättigter wäßr. Lösung) (*Pl.*, *G.* 16, 278; 17, 185; *B.* 19, 1693. Absorptionsvermögen für ultravioletes Licht: MAGINI, *R. A. L.* [5] 12 II, 298; *C.* 1904 II, 935.

b) *In salzsaurer Lösung rechtsdrehende Asparaginsäure, l-Asparaginsäure, Linksasparaginsäure*  $C_4H_7O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, *B.* 29, 1379. — V. Freie Asparaginsäure findet sich im Sekret des Tritonshorns (Tritonium nodosum) (HENZE, *B.* 34, 348). — B. Beim Behandeln von l-Asparagin (S. 476) mit Alkalien (PLISSON, *A. ch.* [2] 36, 179, 183; *Berzelius' Jahresberichte* 8, 249; PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] 45, 311; *Berzelius' Jahresber.* 11, 227; BOUTRON-CHARLARD, PELOUZE, *A. ch.* [2] 52, 97; *A.* 6, 81; LIEBIG, *A.* 26, 125; vgl. 7, 146) oder Säuren (PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] 45, 316; *Berzelius' Jahresber.* 11, 227). l-Asparaginsäure entsteht bei der Hydrolyse von vielen pflanzlichen Proteinen mit Säuren, so von Leukosin aus Weizen (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81), Legumelin aus Erbsen (Syst. No. 4811) (OSBORNE, HEYL, *C.* 1908 II, 1937), Globulin aus Hafer (ABDERHALDEN, HÄMÄLÄINEN, *H.* 52, 515), Edestin aus Hanfsamen (Syst. No. 4812) (ABD., *H.* 37, 504), Amandin aus Mandeln (OSB., CL., *C.* 1908 I, 1188), Conglutin aus Lupinensamen (Syst. No. 4812) (ABD., HERRICK, *H.* 45, 480; WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* 45, 67), Legumin aus Wicken (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1368), Legumin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1907 II, 615; *Fr.* 48, 698; OSB., HEYL, *Amer. Journ. Physiol.* 22, 424; *C.* 1908 II, 1368), Vicilin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1937), Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 50; *Fr.* 48, 628), Globulin aus weißen Bohnen (Legumin, Phaseolin) (Syst. No. 4812) (ABDERHALDEN, BABKIN, *H.* 47, 355; OSB., CL., *C.* 1908 I, 1187; *Fr.* 48, 108), Vignin aus *Vigna sinensis* (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* 1908 II, 1188), Edestin aus Baumwollsamern (Syst. No. 4812) (ABD., ROSTOSKI, *H.* 44, 267), Excelsin aus Parantüssen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* 1907 II, 1799; *Fr.* 48, 622), kristallisiertem Eiweiß aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (ABD., BERGHAUSEN, *H.* 49, 16), Glutenin aus Weizen (Syst. No. 4812a) (ABD., MALENGREAU, *H.* 48, 514; OSB., CL., *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81), Zein (Syst. No. 4813) (LANGSTEIN, *H.* 37, 508; OSBORNE, CLAPP, *C.* 1908 I, 1188), Hordein (Syst. No. 4813) (KLINSCHMITT, *H.* 54, 111; vgl. OSB., CL., *C.* 1907 II, 1799; *Fr.* 47, 596), Roggen-Prolamin (Gliadin) (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* 1908 I, 1189), Weizen-Prolamin (Gliadin) (Syst. No. 4813) (ABDERHALDEN, SAMUELY, *H.* 44, 277; OSB., CL., *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81). Auch die folgenden tierischen Proteine lieferten bei der Hydrolyse als Spaltungsstück l-Asparaginsäure: kristallisiertes Eialbumin (Syst. No. 4825) (ABDERHALDEN, PREGL, *H.* 46, 24; OSBORNE, JONES, LEAVENWORTH, *C.* 1909 II, 39), kristallisiertes Serumalbumin aus Pferdeblut (Syst. No. 4826) (ABD., *H.* 37, 498), Albumin aus Kuhmilch (Syst. No. 4827) (ABD., PRIERAM, *H.* 51, 414), Serumglobulin aus Pferdeblut (Syst. No. 4828) (ABD., *H.* 44, 22), BENGE-JONESscher Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABD., ROSTOSKI, *H.* 46, 126), Syntonin aus Rindfleisch (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, *H.* 51, 407), Histon aus Nucleohiston der Thymusdrüse (Syst. No. 4832) (?) (ABD., RONA, *H.* 41, 278), Leim (Syst. No. 4836) (E. FISCHER, LEVENE, ADERS, *H.* 35, 79), Horn (Syst. No. 4837) (KREUSLER, *J. pr.* [1] 107, 244; E. FISCHER, DÖRFINGHAUS, *H.* 36, 477; ABDERHALDEN, VOITINOVICI, *H.* 52, 364), Keratin (Syst. No. 4837) aus Pferdehaaren (ABD., WELLS, *H.* 46, 39) und Gänsefedern (ABD., LE COUNT, *H.* 46, 46), „Ovokeratin“ (Syst. No. 4837) (ABD., EBSTEIN, *H.* 48, 534), Keratin aus Eiern von *Testudo graeca* (Syst. No. 4837) (ABD., STRAUSS, *H.* 48, 536), Koilin (Syst. No. 4837) (HOFMANN, PREGL, *H.* 52, 467), Ichthyolepidin (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, *H.* 52, 369), verschiedene Seidenfibroine (Syst. No. 4837) (ABDERHALDEN, RILLIET, *H.* 58, 340; ABD., BREHEND, *H.* 59, 237; ABD., BRAEM, *H.* 61, 258; ABD., SINGTON, *H.* 61, 260; ABD., BROSSA, *H.* 62, 130; ABD., SPAOK, *H.* 62, 132), Byssus von *Pinna nobilis* (Syst. No. 4837) (ABDERHALDEN, *H.* 55, 236), Leim der Cantonseide (Syst. No. 4837) (ABD., WORMS, *H.* 62, 143), Spongine (Syst. No. 4837) (ABD., STRAUSS, *H.* 48, 53), Oxyhämoglobin aus Hundeblut (Syst. No. 4840) (ABD., BAUMANN, *H.* 51, 402) und Pferdeblut (ABD., *H.* 37, 493), Casein (Syst. No. 4845) (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 162; KREUSLER, *J. pr.* [1] 107, 240; ABD., SCHITTENHELM, *H.* 47, 460), Vitellin (Syst. No. 4846) (KREUSLER, OSBORNE, JONES, *C.* 1909 I, 1766; LEVENE, ALSBERG, *C.* 1908 II, 1343; ABD., HUNTER, *H.* 48, 505; HUGOUNENQ, *C. r.* 142, 174; *A. ch.* [8] 8, 138), Ovomukoid (Syst. No. 4847) (ABD., *H.* 44, 44).

HLASIWETZ, HABERMANN (A. 159, 326) erhielten l-Asparaginsäure aus Casein und aus pflanzlichen Eiweißstoffen durch Erhitzen mit Brom und Wasser. l-Asparaginsäure entsteht ferner aus Blutfibrin bei der Verdauung mit Pankreas (RADZIEJEWSKI, E. SALKOWSKI, B. 7, 1050), oder Papayotin (EMMERLING, B. 35, 699), sowie bei der Einw. des *Bacillus fluorescens liquefaciens* (EM., REISER, B. 35, 701). Bei der Verdauung von Hämoglobin mit Hundemagensaft (SALASKIN, KOWALEWSKI, H. 38, 580). Bei der Verdauung von Ovalbumin mit Pepsin und Schwefelsäure (LANGSTEIN, B. Ph. P. 2, 233). Bei der Selbstvergärung der Hefe (KUTSCHER, H. 32, 71).

**Darst.** Durch Spaltung von dl-Asparaginsäure s. bei d-Asparaginsäure, S. 471. — l-Asparagin wird 3 Stdn. lang mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure (119 g HCl im Liter) unter Rückfluß gekocht und die Lösung mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak (55 g NH<sub>3</sub> im Liter) versetzt (H. SCHIFF, B. 17, 2929; vgl. DESSAIGNES, A. 83, 83). — Man fällt mäßig verd. Rübenmelasse mit Bleiessig; das im Filtrat mit Mercuronitrat abgeschiedene Salz zerlegt man mit H<sub>2</sub>S, worauf man die Lösung zum Sirup verdunstet und die abgeschiedenen Krystalle mit Alkohol wäscht (SCHEIBLER, Z. 1866, 278; J. 1866, 399; vgl. HOFMEISTER, A. 189, 15). — Zur Reinigung fällt man die warme wäßr. Lösung der Asparaginsäure mit Kupferacetat, filtriert nach dem Erkalten und zerlegt den Niederschlag mit H<sub>2</sub>S (HOFMEISTER, A. 189, 21 Anm.).

**Physikalische Eigenschaften** (auch Salzbildungsvermögen). Blättchen oder Säulen. Rhombisch bisphenoidisch (GRATTAROLA, Z. Kr. 20, 619; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 275; PASTEUR, A. ch. [3] 34, 34; A. 82, 326). Schmilzt, in ein heißes Bad getaucht, bei 270–271° (im geschlossenen Röhrchen) (MICHAEL, B. 28, 1632). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,6613 (PASTEUR; vgl. PLISSON, A. ch. [2] 40, 311). — 1 Tl. Asparaginsäure löst sich bei 0° in 376,3, bei 10° in 256,4, bei 20° in 222,2, bei 30° in 149,9, bei 45° in 89,3, bei 60° in 57,4, bei 79° in 32,0, bei 100° in 18,6 Tln. Wasser (GUARESCHI, J. 1876, 777). 1 Tl. löst sich bei 17° in 236 Tln. Wasser (MARSHALL, Soc. 69, 1022). In 100 Tln. Wasser lösen sich bei 20,5° 0,61, bei 31,5° 0,72, bei 46° 1,13, bei 70° 2,22 Tle. (COOK, B. 30, 295). 100 g Wasser lösen bei 0,2° 0,2674 g, bei 9,5° 0,4042 g, bei 16,4° 0,5176 g, bei 31,5° 0,7514 g, bei 40° 0,9258 g, bei 51° 1,2746 g, bei 63,5° 1,8147 g, bei 70° 2,3500 g, bei 80,5° 3,2106 g, bei 97,4° 5,3746 g (BRESLER, Ph. Ch. 47, 616). 100 g Wasser lösen bei 0° 0,372 g, bei 18° 0,598 g, bei 49,7° 1,276 g, bei 70° 2,290 g (ENGEL, C. r. 106, 1736; Bl. [2] 50, 151). Asparaginsäure bildet leicht übersättigte Lösungen (PASTEUR). Löst sich in Salzlösungen viel leichter als in Wasser. 1 Tl. Säure löst sich in der Lösung von 18 Tln. Salmiak in 55 Tln. Wasser (SCHIFF, B. 17, 2930). Unlöslich in starkem Alkohol (SCHEIBLER, Z. 1866, 278). — l-Asparaginsäure dreht in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temp. nach rechts:  $[\alpha]_D^{20}$ : +4,36° (p = 0,528) (COOK, B. 30, 296);  $[\alpha]_D^{25}$ : +6,08° (c = 0,3902) (MARSHALL, Soc. 69, 1023). Mit steigender Temperatur nimmt die Rechtsdrehung ab und geht schließlich in Linksdrehung über: für p = 1,872 ist  $[\alpha]_D$  bei 32° +3,78°, bei 40° +3,04°, bei 50° +1,55°, bei 60° +1,22°, bei 75° 0°, bei 77° -0,61°, bei 80° -0,76°, bei 90° -1,86° (COOK). Säure Lösungen der l-Asparaginsäure drehen nach rechts:  $[\alpha]_D^{20}$ : +25,16° (in verd. Salpetersäure; p = 4,711 (LANDOLT, J. pr. [1] 107, 227);  $[\alpha]_D^{25}$ : +25,3° (1 Mol.-Gew. in 13,1 Mol.-Gew. HCl und 198,6 Mol.-Gew. Wasser) (MARSHALL);  $[\alpha]_D^{20}$ : +25,7° (in 3 Mol.-Gew. Salzsäure: 0,3455 g in 8,274 g Lösung) (E. FISCHER, B. 32, 2464; vgl. PASTEUR, A. ch. [3] 34, 33; A. 82, 325). Alkalische Lösungen von l-Asparaginsäure drehen nach links;  $[\alpha]_D^{20}$ : -2,37° (in 3 Mol.-Gew. Natronlauge; 0,4454 g in 13,2857 g Lösung); bei steigender Konzentration nimmt die spezifische Drehung ab:  $[\alpha]_D^{20}$ : -1,9° (in 2 Mol.-Gew. Natronlauge; 1,2290 g in 20,4814 g);  $[\alpha]_D^{20}$ : -1,15° (in 2 Mol.-Gew. Natronlauge; 1,1382 g in 12,3382 g Lösung) (E. F., B. 32, 2462; vgl. PASTEUR, A. ch. [3] 34, 42; A. 82, 328). Drehungsvermögen verschiedener Monoalkylester der l-Asparaginsäure und der Natriumsalze dieser Monoalkylester in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: PIUZZI, MAGLI, G. 36 II, 738. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 385,2 Cal. (STORMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 44, 380), 387,1 Cal. (E. FISCHER, WREDE, C. 1904 I, 1548). — Elektrische Leitfähigkeit der freien Säure in wäßr. Lösung: WALDEN, Ph. Ch. 8, 481; WINKELBLECH, Ph. Ch. 36, 566. Konstante der sauren Dissoziation bei 25° nach der Diazessigester-Methode:  $k_s$  13,5 × 10<sup>-5</sup> (HOLMBERG, Ph. Ch. 62, 730); nach der Leitfähigkeitsmethode: 15 × 10<sup>-5</sup> (WINKELBLECH, Ph. Ch. 36, 566; berechnet von LUNDÉN, Ph. Ch. 54, 561). Saure Dissoziation, gemessen durch die Farbveränderung von Methylorange: VELEY, Soc. 91, 161; vgl. LUNDÉN, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen, AHRENS-HERZSCHE Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIV [Stuttgart 1909], S. 31. Konstante der basischen Dissoziation bei 25° nach Hydrolysenmessungen:  $k_b$ : 1,20 × 10<sup>-12</sup> (WINKELBLECH, Ph. Ch. 36, 566, 578; vgl. L., Ph. Ch. 54, 561, 564; Affinitätsmessungen, S. 59). l-Asparaginsäure verhält sich bei der Titration mit Phenolphthalein als einbasische Säure (DEGENER, C. 1897 II, 936; vgl. W., Ph. Ch. 36, 566). Alkalibindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: DEGENER, C. 1897 II, 936. Geschwindigkeit der Absorption von Ammoniak: HANTZSCH, Ph. Ch. 48, 310. Salzbildung mit Farbstoffbasen: SUIDA, H. 50, 183.

**Chemisches und biochemisches Verhalten.** Zers. der l-Asparaginsäure durch Belichtung in Gegenwart von Uransalz: NEUBERG, *Bio. Z.* 13, 318. Erhitzt man Asparaginsäure längere Zeit für sich auf 190–200°, so erhält man unter Wasserabspaltung komplexe, teils neutrale, teils saure Produkte („Polyaspartide“ und „Polyaspartsäuren“), welche durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wieder zu (inaktiver) Asparaginsäure aufgespalten werden können (SCHAAL, *A.* 157, 28; GUARIESCHI, *G.* 6, 389; H. SCHIFF, *B.* 30, 2449; *A.* 303, 183; 307, 231; SCHIFF, MARZICHI, *G.* 30 I, 8; SCHIFF, BETTI, *G.* 30 I, 13; GRIMAU, *Bl.* [2] 38, 68; 43, 158). Einw. des elektrischen Gleichstromes auf Asparaginsäure: NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 276. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht Ammoniak in quantitativer Menge (JOLLES, *B.* 34, 387). Asparaginsäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat Harnstoff (HOFMEISTER, *A. Ph.* 37, 426; *C.* 1896 II, 389). Bei der Oxydation mit 2,5%igem Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von  $FeSO_4$  erhielt DAKIN (*C.* 1909 I, 1387) Acetaldehyd (aus primär entstehendem Malonsäurehalbaldehyd),  $NH_3$ ,  $CO_2$  und geringe Mengen von Malonsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Beim Kochen von Asparaginsäure mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd entstehen Acetaldehyd,  $CO_2$  und  $NH_3$  (BREINL, BAUDISCH, *H.* 52, 168). Dieselben Produkte entstehen auch beim Erwärmen der Lösung, welche bei der Einw. äquimolekularer Mengen  $NaOCl$  auf Asparaginsäure in Wasser unter Kühlung erhalten wird (LANGHELD, *B.* 42, 393, 2370; D. R. P. 226 226; *C.* 1910 II, 1104). Asparaginsäure wird von konz. Jodwasserstoffsäure bei 200° in Propionsäure,  $CO_2$  und  $NH_3$  zerlegt (KWISDA, *M.* 12, 426). Durch Einw. von salpetriger Säure auf l-Asparaginsäure entsteht (gewöhnliche) l-Äpfelsäure (PIRIA, *A. ch.* [3] 22, 174; *A.* 68, 348; PASTEUR, *A. ch.* [3] 34, 46; *A.* 82, 330; WALDEN, *B.* 28, 2772; MARSHALL, *Soc.* 69, 1023). l-Asparaginsäure wird durch Nitrosylchlorid in (linksdrehende) l-Chlorbernsteinsäure verwandelt (MA.; WA., *B.* 29, 134; vgl. JOCHEM, *H.* 31, 119). Beim Behandeln mit Nitrosylbromid entsteht (linksdrehende) l-Brombernsteinsäure (WA., *B.* 29, 134). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure, Oxalsäure und  $NH_3$  (PIRIA, *A. ch.* [3] 22, 177). Bindung von  $CO_2$  durch Asparaginsäure in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* 54, 431. — Asparaginsäure liefert beim Behandeln mit methylalkoh. Kalilauge und Methyljodid Fumarsäure (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 11, 258; 13, 352). Reaktion zwischen asparaginsäurem Barium und äthylschwefelsäurem Kalium beim Erhitzen: DES- SAIGNES, *J.* 1857, 309. Verhalten der Asparaginsäure gegen Formaldehyd: H. SCHIFF, *A.* 319, 66, 74. — l-Asparaginsäure liefert bei der Zersetzung durch Fäulnisbakterien Ameisensäure (NEUBERG, CAFFEZUOLI, *Bio. Z.* 18, 424; BRASCH, *Bio. Z.* 22, 403), Propionsäure und Bernsteinsäure (N., C.; BR.; BORCHARDT, *H.* 59, 98). l-Asparaginsäure ist ein ausgezeichneter Nährstoff für Schimmelpilze (EMMERLING, *B.* 35, 2289). Sie wird in beträchtlichem Umfang zu Bernsteinsäure reduziert, wenn sie dem Bacterium coli als stickstoffhaltiges Nährmittel bei der Vergärung von Glykose oder Mannit dient (HARDEN, *Soc.* 79, 623). l-Asparaginsäure geht im Tierkörper größtenteils in Harnstoff über (SALKOWSKI, *H.* 42, 207; vgl. auch STOLZE, *B. Ph. P.* 5, 23). Bei der Durchblutung der überlebenden Hundeleber mit l-Asparaginsäure enthaltendem Blut entsteht ebenfalls Harnstoff (SALASKIN, *H.* 25, 144). — l-Asparaginsäure schmeckt stark sauer (E. FISCHER, *B.* 35, 2662 Anm.).

**Salze.** Ältere Angaben über l-asparaginsäure Salze s. bei PLISSON, *A. ch.* [2] 40, 312; Berzelius' Jahresber. 10, 188. —  $NaC_4H_4O_4N + H_2O$  (DESSAIGNES, *A.* 83, 83). Nadel- förmige Prismen. Rhombisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] 34, 41; *A.* 82, 328; GRATTAROLA, *Atti della Società Toscana di Scienze naturali residente in Pisa*, *Memorie* 11 [1891], 114; *Z. Kr.* 20, 620; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 3, 275). 100 g Wasser lösen bei 12,2° 89,194 g wasserhaltiges Salz (PA.). Die neutral reagierende Lösung wird durch Formaldehyd sauer (SCHIFF, *A.* 319, 67). —  $CuC_4H_4O_4N + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Hellblaue Nadeln (RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] 107, 229). Enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure,  $3H_2O$  (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 486). Löst sich in 2870 Tln. kaltem und 234 Tln. siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in siedender verd. Essigsäure (HOFMEISTER, *A.* 189, 20). —  $CuC_4H_4O_4N + 5H_2O$ . Blaßblaue, in Wasser schwer lösliche Krystalle (D.). —  $AgC_4H_4O_4N$  (D.). —  $Ag_2C_4H_4O_4N$  (LIEBIG, *A.* 26, 125; D.; PASTEUR). —  $CaC_4H_4O_4N + 4H_2O$ . Prismen. Verliert durch  $CO_2$  die Hälfte des Kalkes (D.). —  $Ba(C_4H_4O_4N)_2$  (bei 110°) (SIEGFRIED, *H.* 45, 255). —  $Ba(C_4H_4O_4N)_2 + 4H_2O$ . Seideartige Nadeln (D.; vgl. RI., *J. pr.* [1] 107, 231). —  $BaC_4H_4O_4N + 3H_2O$ . Prismen (D.). —  $Hg_2C_4H_4O_4N_2$  (bei 110°). Weißes Pulver (D.). —  $Pb(C_4H_4O_4N)_2$  (?) (BOUTHON-CHARLARD, PELOUZE, *A. ch.* [2] 52, 98; *A.* 6, 82). —  $Pb(C_4H_4O_4N)_2 + Pb(NO_3)_2$ . B. Wurde einmal durch Fällen einer Asparaginsäure und Ammoniumnitrat enthaltenden Lösung mit Bleinitrat erhalten (PIRIA, *A. ch.* [3] 22, 172). Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt. —  $C_4H_4O_4N + HCl$ . Zerfließliche Prismen (DESSAIGNES, *A.* 83, 87). Rhombisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] 34, 39; *A.* 82, 327; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 3, 275). Leicht löslich in Wasser unter hydrolytischer Spaltung (P.). —  $C_4H_4O_4N + HBr$ . Zerfließliche Krystalle. Löslich in Aceton. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten (VAN DAM, *R.* 16, 31). —  $C_4H_4O_4N + HBr + 2 Br$ . B. Aus 4 g l-Asparaginsäure,

gelöst in 8 g 48%iger Bromwasserstoffsäure und 6 g Brom in einer Kältemischung (E. FRISCHER, RASKE, B. 40, 1056). Braune Nadeln oder Prismen. Verliert schon unter 0° langsam Brom unter Bildung von bromwasserstoffsaurer Asparaginsäure. —  $2C_4H_7O_4N + H_2SO_4$ . Prismen (D.). — Phosphorwolframat. Abgestumpfte Oktaeder (BARBER, M. 27, 396; vgl. auch LEVENE, BEATTY, H. 47, 150).

#### Funktionelle Derivate der l-Asparaginsäure.

Zur Formulierung der durch Veresterung von l-Asparaginsäure gebildeten Monoalkylester vgl. den von PIUTTI (G. 18, 471, 478; s. auch WEGSCHEIDER, FRANKL, M. 27, 487) für den entsprechend gewonnenen dl-Asparaginsäure-monoäthylester geführten Konstitutionsbeweis.

[l-Asparaginsäure]- $\beta$ -monomethylester  $C_5H_9O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus l-Asparaginsäure durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff (PIUTTI, MAGLI, G. 36 II, 740). — Schuppen. F: 180–181° (Zers.). Löslich in Wasser, siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. Einfluß von Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäBr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäBr. Lösung: P., M., G. 36 II, 773. —  $Cu(C_5H_9O_4N)_2$ . Blaue Blättchen (aus siedendem Wasser).

[l-Asparaginsäure]-dimethylester  $C_6H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von l-Asparagin mit trockenem Methylalkohol und Chlorwasserstoff (E. FRISCHER, KÖNIGS, B. 40, 2058). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 119–120°. — Liefert bei 3-tägigem Erhitzen auf 100° Dioxopiperazin-diessigsäuredimethylester  $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CO-NH} \\ \text{NH-CO} \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (Syst. No. 3699).

[l-Asparaginsäure]- $\beta$ -monoäthylester  $C_6H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus l-Asparaginsäure durch Alkohol und Chlorwasserstoff (CURTIUS, KOCH, J. pr. [2] 38, 473; PIUTTI, MAGLI, G. 36 II, 740; s. auch SCHAAL, A. 157, 25). — Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt bei 189–190°. Zersetzt sich bei 192° (P., M.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther (P., M.). Einfluß von Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäBr. Lösung: P., M. — Liefert mit alkoh. Ammoniak l-Asparagin (P., G. 16, 279; 17, 187; vgl. SCH.). — Natriumsalz. Optische Drehung in wäBr. Lösung: P., M., G. 36 II, 774. —  $Cu(C_6H_{11}O_4N)_2$ . Blättchen (P., M.). —  $C_6H_{11}O_4N + HCl$ . Nadeln. F: 199–200° (C., K.).

[l-Asparaginsäure]-monoäthylester von unbestimmter Konstitution (ungewiß, ob identisch mit dem  $\beta$ -Monoäthylester der l-Asparaginsäure)  $C_6H_{11}O_4N$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen des (rohen) salzsauren [l-Asparaginsäure]-diäthylesters mit wenig Soda (C., K., J. pr. [2] 38, 473). —  $2C_6H_{11}O_4N + HCl$ . Prismen. F: 180–181°.

[l-Asparaginsäure]-diäthylester  $C_8H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen von l-Asparaginsäure mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (CURTIUS, KOCH, B. 16, 1293; J. pr. [2] 38, 472; E. FISCHER, B. 34, 452). Beim Kochen von l-Asparagin mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (C., LANG, J. pr. [2] 44, 562; E. F., KÖNIGS, B. 37, 4599). — Öl.  $Kp_{11}$ : 126,5°;  $D_{17}^{20}$ : 1,089;  $[\alpha]_D^{20}$ : –9,46°; mit Alkohol, Äther, Benzol in jedem Verhältnis mischbar; leicht löslich in Ligroin, Wasser (E. F.). — Gibt bei der Destillation unter stark vermindertem Druck, besser durch Kochen mit Zinkchlorid bei 15 mm Druck, den Dioxopiperazindiessigsäurediäthylester  $C_8H_{15} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CO-NH} \\ \text{NH-CO} \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3699) (E. F., KÖ.). Liefert mit flüssigem Ammoniak [l-Asparaginsäure]-diamid und Dioxopiperazindiessigsäurediamid (E. F., KÖ.). Bei der Reaktion des Hydrochlorids mit Natriumnitrit entsteht Diazobernsteinsäurediäthylester (Syst. No. 3666) (C., KOCH; C., L.; C., MÜLLER, B. 37, 1265). Bei der sukzessiven Einw. von Brom (in Bromwasserstoffsäure) und Stickoxyd wird [unter intermediärer Bildung des Perbromids des l-Asparaginsäure-diäthylester-Hydrobromids (s. u.)] der Diäthylester der d-Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 620) gebildet (E. F., RASKE, B. 40, 1054). —  $C_8H_{15}O_4N + HCl$ . Äußerst zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 95° (C., KOCH). —  $C_8H_{15}O_4N + HBr + 2Br$ . Rotgelbe Krystallmasse. Schmilzt beim Erwärmen unter Zers. und Entwicklung von Brom, bei höherer Temp. entsteht auch Bromwasserstoff. Leicht löslich in Alkohol und Äther; verwandelt sich mit Wasser in ein gelbrotes Öl (E. F., R.).

[l-Asparaginsäure]- $\beta$ -monopropylester  $C_7H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus l-Asparaginsäure und Propylalkohol durch HCl (PIUTTI, MAGLI, G. 36 II, 742). — Blättchen. F: 200°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen Solvenzien. Einfluß der Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäBr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäBr. Lösung: P., M., G. 36 II, 776. —  $Cu(C_7H_{13}O_4N)_2$ . Krystalle.

[l-Asparaginsäure]- $\beta$ -monoisopropylester  $C_7H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus l-Asparaginsäure und Isopropylalkohol durch HCl (P., M., G. 36 II,

743). — Nadeln (aus Wasser). F: 209–210°. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Einfluß der Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäbr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäbr. Lösung: P., M., G. 36 II, 777. —  $Cu(C_8H_{12}O_4N)_2$ .

[l-Asparaginsäure]- $\beta$ -monobutylester  $C_8H_{16}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus l-Asparaginsäure und Butylalkohol durch HCl (P., M., G. 36 II, 744). — Schuppen. F: 197–198°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Einfluß der Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäbr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäbr. Lösung: P., M., G. 36 II, 778. —  $Cu(C_8H_{14}O_4N)_2$ . Blaue Blättchen.

[l-Asparaginsäure]- $\beta$ -monoisobutylester  $C_8H_{16}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus l-Asparaginsäure und Isobutylalkohol durch HCl (P., M., G. 36 II, 744). — Schuppen. F: 197–198°. Ziemlich löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Einfluß der Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäbr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäbr. Lösung: P., M., G. 36 II, 779. —  $Cu(C_8H_{14}O_4N)_2$ . Krystalle.

[l-Asparaginsäure]- $\beta$ -monoisoamylester  $C_9H_{18}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . B. Aus l-Asparaginsäure und Isoamylalkohol durch HCl (P., M., G. 36 II, 745). — Schuppen. F: 195–196°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, ziemlich in warmem Essigester, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen Solvenzien. Einfluß der Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäbr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäbr. Lösung: P., M., G. 36 II, 780. —  $Cu(C_9H_{16}O_4N)_2$ .

[l-Asparaginsäure]- $\beta$ -monoallylester  $C_7H_{12}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . B. Aus l-Asparaginsäure und Allylalkohol durch HCl (P., M., G. 36 II, 742). — Nadelartige gelbliche Krystalle. F: 194–195°. Löslich in Wasser, unlöslich in anderen Solvenzien. Einfluß von Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäbr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäbr. Lösung: P., M., G. 36 II, 775. —  $Cu(C_7H_{10}O_4N)_2$ . Blaue Blättchen.

In wäßriger Lösung linksdrehende 2-Amino-butanamid-(4)-säure, [l-Asparaginsäure]- $\beta$ -monoamid, l- $\beta$ -Asparagin, l-Asparagin, gewöhnliches Asparagin  $C_4H_8O_3N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. PIUTTI, G. 18, 466, 471. *Vorkommen des l-Asparagins.*

l-Asparagin wurde zuerst in den Spargeln (*Asparagus officinalis*) beobachtet (VAUQUELIN, ROBIQUET, A. ch. [1] 57, 88; vgl. PLISSON, HENRY, A. ch. [2] 45, 305). Ist verbreitet im Pflanzenreich. Findet sich besonders in Keimlingen, in denen es sich namentlich, wenn diese im Dunkeln entwickelt (etioliert) sind, in großer Menge anhäuft; tritt ferner z. B. in Wurzeln, Knollen, Knospen, Zweigen auf (vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 173, 193, 198, s. auch 204). Untersuchungen über die Entstehung von l-Asparagin in den Pflanzen (die anscheinend größtenteils erst sekundär aus primär gebildeten Eiweißspaltungsprodukten erfolgt) und Anschauungen über seine pflanzenphysiologische Bedeutung im Eiweißstoffwechsel: CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 159, 168, 170, 182–187; O. LÖW, Die chemische Energie der lebenden Zellen, 2. Aufl. [Stuttgart 1906], S. 46–51, 55–58, 66–68; ferner: H. EULER, A. EULER, C. 1905 I, 941; ZALESKI, C. 1906 II, 894; E. SCHULZE, C. 1907 II, 476; BUTKEWITSCH, C. 1908 II, 954; Bio. Z. 16, 412; SOURTI DE PLATO, C. 1908 II, 1370. l-Asparagin tritt besonders reichlich bei Leguminosen auf; bei etiolierten Keimpflanzen der Lupine wurden bis zu 28% der Keimpflanzen-Trockensubstanz an Asparagin gefunden (vgl. E. SCHULZE, H. 24, 46, 61). — Ausführliches über das Vorkommen von l-Asparagin in Pflanzen s. bei CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905] und WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911].

#### Bildung des l-Asparagins.

l-Asparagin entsteht aus dem  $\beta$ -Monoäthylester der l-Asparaginsäure (S. 475) und alkoh. Ammoniak (PIUTTI, G. 16, 279; 17, 187; vgl. G. 18, 471, 478; SCHAAL, A. 157, 25). Aus dem Diamid der l-Asparaginsäure (S. 480) durch kaltes Barytwasser (E. FISCHER, KÖNIGS, B. 37, 4601). — Ein Gemisch gleicher Mengen l- und d-Asparagins entsteht: aus dem  $\beta$ -Monoäthylester der inakt. Asparaginsäure (S. 484) und alkoh. Ammoniak, am besten bei 100° (PRU., G. 17, 127, 188; 18, 460; vgl. auch SCH.); aus Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und konz. alkoh. Ammoniak bei 105–110° (PRU., B. 29, 2070; G. 27 I, 147); aus inakt. Dioxopiperazindieessigsäurediamid  $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot NH \\ \text{NH} \cdot CO \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (Syst. No. 3699) und wäbr. Ammoniak bei 100° (KÖRNER, MENOZZI, G. 17, 175, 229; vgl. PRU., B. 29, 2070; G. 27 I, 146; E. F., KÖN., B. 37, 4586). Das beim Verdunsten der inaktiven Lösung gleicher Teile von l- und d-Asparagin sich ausscheidende Krystallgemenge der aktiven Asparagine läßt sich mechanisch durch Auslesen trennen (PRU., G. 16, 276, 279; 17, 186; B. 19,

1691, 1694); Abscheidung von l-Asparagin aus übersättigten inaktiven Lösungen gleicher Teile der beiden aktiven Asparagine durch Einimpfen von einzelnen hemiedrischen (?) Glycinkrystallen: OSTROMYSSLENSKI, *B.* 41, 3041.

*Darstellung des l-Asparagins.*

Zur Darst. von l-Asparagin (vgl. dazu auch: BUCHNER, *J.* 1862, 310; v. GORUP-BESANEZ, *A.* 125, 292) aus asparaginreichem Pflanzenmaterial, wie Wickenkeimlingen (vgl. PIRIA, *A. ch.* [3] 22, 161, 162; *A.* 68, 343; s. auch PIUTTI, *G.* 16, 276; 17, 182; *B.* 19, 1691) usw., dampft man die durch Erhitzen von den koagulierbaren Eiweißstoffen befreiten asparaginhaltigen Säfte oder Extrakte zum Sirup ein, aus dem sich nach einiger Zeit l-Asparagin-Krystalle ausscheiden, die leicht von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisieren gereinigt werden können. Man kann aber auch die Säfte und Extrakte mit Bleiessig versetzen, die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreien, sie dann mit Natronlauge neutralisieren und zum Sirup, aus dem sich l-Asparagin ausscheidet, eindunsten; bei asparaginarmem Material fällt man die vom Bleiniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit mit Mercurinitratlösung (hergestellt durch Behandlung von käuflichem Mercurinitrat mit Wasser und etwas Salpetersäure), wobei man zur vollständigen Ausfällung des l-Asparagins die Flüssigkeit durch etwas Natronlauge neutralisiert, filtriert den Niederschlag ab, zersetzt ihn, in Wasser verteilt, durch  $H_2S$ , neutralisiert das Filtrat vom Quecksilbersulfid mit  $NH_3$  und dunstet es unter dauernder Neutralhaltung zum Sirup ein, aus dem sich Krystalle von l-Asparagin ausscheiden, das man durch Umkrystallisieren, ev. auch (besonders zur Trennung von Allantoin) durch Überführung in l-Asparagin-Kupfer, reinigt (E. SCHULZE, *B.* 15, 2855; E. SCHU., BOSSHARD, *H.* 9, 422; E. SCHU., WINTERSTEIN in ABERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 511).

*Physikalische Eigenschaften des l-Asparagins* (auch Salzbildungsvermögen).

Rhombsch bisphenoidisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] 31, 72; GROTH, *Ann. d. Physik* 135, 651; GRATTIOLA, *G.* 16, 276; 17, 183; *B.* 19, 1691; *Z. Kr.* 20, 618; LA VALLE, *G.* 17, 176, 230; SCACCHI, *B.* 29, 2071; *G.* 27 I, 148; HANKEL, LINDENBERG, *Z. Kr.* 27, 516; POPOW, *Z. Kr.* 32, 503; Groth, *Ch. Kr.* 3, 278); mit d-Asparagin (abgesehen von der Stellung der hemiedrischen Flächen) kristallographisch identisch (FREUNDLER, *C. r.* 125, 657). — Enthält  $1H_2O$ , das über  $100^\circ$  entweicht (LIEBIG, *A.* 7, 147; MARCHAND, *J. pr.* [1] 20, 264; E. SCHULZE, BOSSHARD, *H.* 9, 425). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 52). Fast geschmacklos (vgl. PIUTTI, *G.* 16, 276; 17, 182; *B.* 19, 1691; PAST., *C. r.* 103, 138). — Schmilzt, im geschlossenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt, unter Zers. bei  $226-227^\circ$ ; in ein  $226^\circ$  warmes Bad getaucht, schmilzt es erst bei  $234-235^\circ$  (MICHAEL, *B.* 28, 1632). —  $D_4^{20}$ : 1,543 (PIU., *G.* 34, II, 43).

Die gesättigte wäBr. l-Asparaginlösung enthält auf 100 Tle. Wasser

bei	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
Tle. wasserfreies l-Asparagin	0,835	1,579	3,11	5,05	7,90	24,58	46,42
Tle. wasserhaltiges l-Asparagin	0,95	1,79	3,53	5,73	8,97	27,93	52,75

(GUARESCHI, *G.* 6, 387). Die gesättigte wäBr. l-Asparaginlösung enthält 1 Tl. wasserhaltiges l-Asparagin gelöst

bei	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
in Tln. Wasser	105,26	55,86	28,32	17,45	11,11	3,58	1,89

(GUA.). Die gesättigte wäBr. l-Asparaginlösung enthält 1 Tl. wasserfreies l-Asparagin gelöst bei  $10^\circ$  in 82 Tln., bei  $20^\circ$  in 47 Tln. Wasser (BECKER, *B.* 14, 1030). Die gesättigte wäBr. l-Asparaginlösung enthält auf 100 Tle. Wasser

bei	0,7°	7,9°	17,5°	28,0°	41,4°	55,5°	71,7°	98,0°
Tle. wasserhaltiges l-Asparagin.	0,9546	1,4260	2,1400	3,1710	5,6500	10,6500	19,8380	52,4750

(BRESLER, *Ph. Ch.* 47, 613). — Asparagin löst sich nicht in kaltem absol. Alkohol (PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] 45, 310). Löslich in verflüssigtem Ammoniak (SHERREY, *C.* 1906 I, 200).

Lichtbrechungsvermögen der l-Asparaginkrystalle: GROTH, *Ann. d. Physik* 135, 651; GRATTI., *Z. Kr.* 20, 618; KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 354. — l-Asparagin dreht in wäBr. Lösung die Polarisationssebene des Lichtes nach links (PASTEUR, *A. ch.* [3] 31, 73). Für die wäBr. Lösung ist:

$[\alpha]_D^{20}$ :	-5,95°	bei p = 0,705	(bezogen auf wasserfreies l-Asparagin)
"	-5,42°	" "	1,049
"	-5,30°	" "	1,409

(BECKER, *B.* 14, 1030).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-5,43^\circ$  (bei gesättigter Lösung) (PIUTTI, *G.* 16, 278; 17, 185; *B.* 19, 1693). Zur Drehung in wäBr. Lösung vgl. auch CHAMPION, PELLET, *C. r.* 82, 819; *J.* 1876, 151. Zeigt in alkal. Lösung ebenfalls Linksdrehung (PAST.; CHAM., PELL.; BECK.). Bei Zugabe verd. Essigsäure zur wäBr. l-Asparagininlösung wird die spez. (Links-) Drehung erst vermindert, dann tritt Inaktivität und zuletzt Rehtedrehung ein (BECK.; vgl. CHAM., PELL.). Dreht in salzsaurer, schwefelsaurer, salpetersaurer Lösung nach rechts (PAST.; CHAM., PELL.; BECK.). Zur optischen Drehung in Säuren vgl. auch bei WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 562.

Spezifische Drehung von l-Asparagin in verd. Säuren nach BECKER:

Auf 1 Mol.-Gew. wasserfreies l-Asparagin + 300 Mol.-Gew. Wasser:

Mol.-Gew. HCl	$[\alpha]_D^{25}$	Mol.-Gew. $H_2SO_4$	$[\alpha]_D^{25}$	Mol.-Gew. $C_2H_4O_2$	$[\alpha]_D^{25}$
1	+26,42°	1	+29,54°	1	-3,49°
2	+31,52°			2	-3,10°
3	+31,91°	3	+32,03°		
5	+32,28°	5	+34,31°	5	-1,45°
10	+33,27°	10	+35,45°	10	0°
20	+34,26°			20	+2,63°

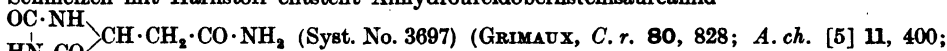
$[\alpha]_D^{25}$  in verflüssigtem Ammoniak:  $-27,1^\circ$  ( $c = 16,4$ ) (SHERRY, *C.* 1908 I, 200). Einw. alkal. Kupferlösung auf das Drehungsvermögen: GROSSMANN, *C.* 1907 I, 25. — Absorptionsvermögen für ultraviolettes Licht: MAGINI, *R. A. L.* [5] 12 II, 298; *C.* 1904 II, 935.

Molekulare Verbrennungswärme für wasserfreies l-Asparagin bei konstantem Vol.: 463,8 Cal., bei konst. Druck: 463,5 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 388; vgl. BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 226; *A. ch.* [6] 22, 10). — Elektrocapillare Wirkung: GOUY, *C. r.* 132, 823; *A. ch.* [8] 8, 333. — l-Asparagin reagiert sauer (PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] 45, 310; PIRIA, *A. ch.* [3] 22, 164; *A.* 68, 344; CLAASSEN, *J.* 1894, 1125; H. SCHIFF, *A.* 310, 32; vgl. H. MEYER, *M.* 21, 921). Braucht in der Hitze mehr Alkali zur Neutralisation als in der Kälte (DEGENER, *C.* 1897 II, 936; H. MEY.; vgl. auch PL., HENRY; CL.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 483; WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 563; WALKER, *Ph. Ch.* 51, 714; vgl. LUNDÉN, *Ph. Ch.* 54, 556. l-Asparagin ist ein amphoterer Elektrolyt; Ermittlung der Affinität des l-Asparagins zu Säuren durch Bestimmung der Hydrolyse des salzsauren Salzes mittels Esterspaltung: WALK., *Ph. Ch.* 4, 331; WINK., *Ph. Ch.* 36, 579; LU., *Ph. Ch.* 54, 539, 541, 546; vgl. *C.* 1907 I, 605, mittels Inversion des Rohrzuckers: WALK., ASTON, *Soc.* 67, 582, mittels Leitfähigkeitsmessungen: WALK., *Ph. Ch.* 4, 335; WINK., *Ph. Ch.* 36, 562; Ermittlung der Affinität des l-Asparagins zu Basen durch Bestimmung der Hydrolyse des Natriumsalzes mittels Leitfähigkeitsmessungen: WINK., *Ph. Ch.* 36, 561; des Bariums Salzes mittels Esterspaltung: LU., *Ph. Ch.* 54, 554; vgl. *C.* 1907 I, 605. Eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Asparagin vermag 1 Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* 189, 39).

#### Verhalten des l-Asparagins.

Beim Erhitzen von l-Asparagin in Glycerin entsteht Ammoniak (GUARESCHI, *G.* 6, 380; OCHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* 1905 II, 117). l-Asparagin gibt bei der Einw. äquimolekularer Mengen Natriumhypochlorit in Wasser unter Kühlung eine Lösung, welche beim Erwärmen Formyl-essigsäureamid,  $NH_2$ ,  $CO_2$  und NaCl liefert (LANGHELD, *B.* 42, 2361, 2370). Wird von 1 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit oder  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Bariumhypobromit auf 1 Mol.-Gew. l-Asparagin in alkal. Lösung nur zum kleinen Teil angegriffen unter Bildung von Oxalsäure,  $CO_2$  und  $NH_3$ ; werden 3 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit verwendet, so entsteht neben viel  $CO_2$  und wenig Oxalsäure ziemlich viel Bromoform (VAN DAM, *R.* 16, 28, 30, 32). Brom wirkt auf in Wasser verteiltes l-Asparagin heftig ein und bildet Bromoform, Di- und Tribromacetamid,  $CO_2$ ,  $HBr$ ,  $NH_4Br$  und eine bei  $105-110^\circ$  schmelzende (nicht näher untersuchte) Substanz (GUA., *G.* 6, 375; *J.* 1876, 776). Bei der Oxydation von l-Asparagin durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat entsteht Harnstoff (HOFMEISTER, *A. Ph.* 37, 426; *C.* 1896 II, 389). Salpetrige Säure erzeugt l-Äpfelsäure (PIRIA, *A. ch.* [3] 22, 174; *A.* 68, 348; PASTEUR, *A. ch.* [3] 34, 46; *A.* 82, 330; WALDEN, *B.* 28, 2771). Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in eine Lösung von l-Asparagin in konz. Salzsäure werden (linksdrehende) l-Chlorbernsteinsäure, Fumarsäure und Ammoniumchlorid gebildet (TILDEN, FORSTER, *Soc.* 67, 492; TI., MARSHALL, *Soc.* 67, 494; WALD.). Mit Nitrosylbromid entsteht (zunächst in Form ihres Monoamids) (linksdrehende) l-Brombernsteinsäure (WALD.). l-Asparagin wird langsam schon bei der Einw. von Wasser in der Hitze, namentlich unter Druck (PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] 45, 309, 311; BOUTRON-CHARLARD, PELOUZE, *A. ch.* [2] 52, 101; *A.* 6, 84; B. SCHULEN, *L. V. St.* 29, 235, 236; *J.* 1883, 1082; BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [6] 11, 323), rascher beim Behandeln mit

Basen (PL., *A. ch.* [2] 36, 179, 183; PL., HENRY, *A. ch.* [2] 45, 311; BOU.-CHAR., PELOU., *A. ch.* [2] 52, 97; A. 6, 81; LIEBIG, *A.* 26, 125; B. SCHU.; BEETH., AN.) oder Säuren (PL., HENRY, *A. ch.* [2] 45, 315; PIRIA, *A. ch.* [3] 22, 169; A. 68, 346; DESSAIGNES, *A.* 83, 83; B. SCHU.; H. SCHIFF, *B.* 17, 2929; BEETH., AN.) zu l-Asparaginsäure verseift. Beim mehrstündigen Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,107) auf 170–180° erhält man dl-Asparaginsäure (PIUTTI, *B.* 19, 1694; *G.* 16, 279; 17, 186). — Liefert bei der Einw. von Methyljodid und Kalilauge in wäbr. methylalkoh. Lösung Fumaramidsäure (MICHAEL, WING, *Am.* 6, 419) und Tetramethylammoniumjodid (GRIESS, *B.* 12, 2118). Bei der Behandlung mit wäbr. Formaldehydlösung können entstehen Monomethylen-l-asparagin (S. 480), Dimethylen-l-asparagin (S. 480) (H. SCHIFF, *A.* 310, 27, 30) oder polymolekulares „Trimethylen-l-asparagin“  $(C_7H_{10}O_4N_2)_x$  (amorphe Masse, die sich bei 203° unter Aufschäumen zersetzt) (H. EULER, A. EULER, *C.* 1905 I, 941). Kohlensäure in Gegenwart von Kalkmilch gibt das Calciumsalz der [l-Asparagin]-carbonsäure  $HO_2C \cdot CH(NH \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (SIEGFRIED, *H.* 46, 407; SIEG., NEUMANN, *H.* 54, 431). l-Asparagin liefert beim Eindampfen mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung und nachfolgendem Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure Ureidobornsteinsäuremonoamid  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 482) (GUARESCHI, *G.* 7, 404; *B.* 10, 1747; vgl. auch PIUTTI, *B.* 19, 1693; *G.* 16, 278; 17, 185). Beim Schmelzen mit Harnstoff entsteht Anhydroureidobornsteinsäureamid



*B.* 8, 545; GUA., *G.* 5, 246; 6, 370; *B.* 8, 1199; 9, 1435; vgl. auch PIU.). Beim Erhitzen von l-Asparagin mit Benzoesäureanhydrid und Kieselsäure auf 110° wird das Benzoylderivat eines polypeptidartigen Prod. gebildet (SASAKI, *B. Ph. P.* 10, 120).

**Biochemisches Verhalten.** l-Asparagin wird in wäbr. Lösung bei Gegenwart von Wicken-saft zu bernsteinsäurem Ammonium vergoren (PIRIA, *A. ch.* [3] 22, 167, 168; *A.* 68, 345; vgl. auch KIESEL, *H.* 60, 476). Wird durch Blumenerde oder das in derselben enthaltene Buttersäurebakterium in Ammoniak und flüchtige Fettsäuren, vor allem Propionsäure, gespalten (EFFRONT, *C. r.* 148, 238). Liefert bei der Gärung in Gegenwart von Bierhefe Ammoniak und flüchtige Fettsäuren, vor allem Propionsäure (EFF., *C. r.* 146, 780; *C.* 1908 II, 548; 1909 I, 1663; vgl. F. EHRLICH, *Bio. Z.* 18, 417 Anm.). Bei der Zers. durch Fäulnisbakterien entstehen Bernsteinsäure, Propionsäure und Ameisensäure (NEUBERG, CAPPEZZUOLI, *Bio. Z.* 18, 424). In Gegenwart von rohem Casein wird zuerst l-asparaginsäures Ammonium, dann erst bernsteinsäures Ammonium gebildet (DESSAIGNES, *C. r.* 31, 432; *J.* 1850, 414). l-Asparagin wird durch den *Bacillus proteus vulgaris anaerob* in Buttersäure, Essigsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak zerlegt (NAWIASKY, *C.* 1908 II, 340). Das Enzym der Seiden-raupe macht aus l-Asparagin Ammoniak frei (TAKEUCHI, INOUE, *C.* 1909 II, 635). Durch zerriebene Organe wird aus l-Asparagin der gesamte Amidstickstoff als Ammoniak abgespalten (LANG, *B. Ph. P.* 5, 323, 342).

Pflanzenphysiologisches s. bei Vorkommen S. 476.

l-Asparagin steigert beim pankreaslosen Hunde die Zuckerausfuhr (EMBDEN, SALOMON, *B. Ph. P.* 6, 67).

Weiteres über biochemisches Verhalten des l-Asparagins vgl. in ABDERHALDEN, *Biochemisches Handlexikon*, Bd. IV [Berlin 1911], S. 599–603.

#### Nachweis und Bestimmung des l-Asparagins.

**Farbenreaktion.** l-Asparagin gibt mit Alkali und wenig Kupfersalz blauviolette Färbung (H. SCHIFF, *A.* 310, 37); der Stich ins Violette ist aber sehr gering (E. FISCHER, *B.* 35, 1105).

**Nachweis.** Zum Nachweis von l-Asparagin dienen neben seiner Krystallform, durch die es auch mikrochemisch identifiziert werden kann, die folgenden Merkmale: l-Asparagin enthält 1 Mol. (= 12%) Krystallwasser, das es über 100°, unter Trübewerden der Krystalle, verliert (Unterschied gegenüber dem wasserfreien Glutamin und Allantoin). Es liefert beim Erhitzen mit Basen, sowie mit Säuren Ammoniak. Die wäbr. Lösung von l-Asparagin wird durch Mercurinitrat gefällt; sie löst beim Erwärmen Kupferhydroxyd zu einer tiefblauen Lösung, aus der sich beim Erkalten l-Asparagin-Kupfer abscheidet (Unterschied gegenüber Allantoin) (E. SCHULZE, *Fr.* 22, 325; E. SCHU., BOSSHARD, *H.* 9, 423; E. SCHU., WINTERSTEIN in ABDERHALDEN'S Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin u. Wien 1910], S. 512).

**Bestimmung.** Die Bestimmung gründet sich darauf, daß 1 Mol.-Gew. l-Asparagin beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren unter Übergang in l-Asparaginsäure 1 Mol.-Gew. Ammoniak liefert (vgl. SACHSSE, *J. pr.* [2] 9, 119). Man befreit den zu untersuchenden asparaginhaltigen Pflanzenextrakt zunächst möglichst von anderen, beim Erhitzen mit verd. Säuren Ammoniak liefernden Substanzen (Proteinen), setzt dann pro 100 ccm Extrakt 8–10 ccm konz. Salzsäure oder  $2\frac{1}{2}$ –3 ccm konz. Schwefelsäure zu, kocht 2 Stdn., neutralisiert nach



dem Erkalten annähernd mit Natronlauge, unterwirft die Flüssigkeit hierauf unter Zusatz von Magnesia der Destillation (am besten im Vakuum oder unter Durchleiten von ammoniakfreier Luft) und fängt das übergehende Ammoniak in titrierter Säure auf; von dem so ermittelten Ammoniak ist diejenige Ammoniakmenge, die sich schon vor dem Erhitzen mit Säuren in dem Extrakt vorfindet (über Bestimmung von Ammoniak in Gegenwart von l-Asparagin vgl. auch: E. SCHULZE, *Fr.* 21, 18; 23, 13; BOSSHARD, *Fr.* 22, 329), abzugiehen (E. SCHU., *J. pr.* [2] 31, 238, 244, 245; E. SCHU., WINTERSTEIN in ABDEHARDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin u. Wien 1910], S. 514). In dem für l-Asparagin bestimmten Ammoniak ist auch das von etwa (meist nur in sehr geringer Menge) gleichzeitig anwesendem, pflanzenphysiologisch dem l-Asparagin gleichwertigen Glutamin gelieferte Ammoniak inbegriffen; da die Möglichkeit nicht auszuschließen ist, daß auch noch andere, beim Erhitzen mit Säuren Ammoniak liefernde Substanzen sich in dem Extrakt befinden, die durch die Vorbehandlung nicht entfernt wurden, und die das Resultat fälschen, so empfiehlt sich ein Vergleich der nach vorstehender Methode festgestellten Menge l-Asparagin mit dem aus dem Extrakt in Substanz isolierbaren l-Asparagin (vgl.: E. SCHU., UMLAUT, *Landw. Jahrb.* 5, 843; E. SCHU., BOSS., *H.* 9, 436 Anm.; E. SCHU., *J. pr.* [2] 31, 242, 246; *L. V. St.* 55, 38; *C.* 1907 II, 476; E. SCHU., WINT.).

#### *Salzartige Verbindungen des l-Asparagins.*

*Verbindungen mit Basen:*  $Cu(C_4H_7O_3N_2)_2$ . Blauer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser (PIRIA, *A. ch.* [3] 22, 164; *A.* 68, 344). —  $AgC_4H_7O_3N_2$  (DESSAIGNES, CHAUTARD, *J. pr.* [1] 45, 52; *J.* 1847/48, 819). —  $Ca(C_4H_7O_3N_2)_2$ . Amorph (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] 34, 149; *A.* 82, 237). —  $Zn(C_4H_7O_3N_2)_2$ . Schuppen (DESS., CHAU.). —  $Cd(C_4H_7O_3N_2)_2$ . Prismen (DESS.). — *Verbindungen mit Säuren:*  $2C_4H_7O_3N_2 + HCl$  (DESS.). —  $C_4H_7O_3N_2 + HCl$  (DESS.). — Phosphorwolframat  $5C_4H_7O_3N_2 + 2H_3PO_4 + 22WO_3 + 10H_2O$ . Krystalle (aus Wasser) (BARBER, *M.* 27, 392). — Oxalat  $C_4H_7O_3N_2 + C_2H_2O_4 + 3H_2O$ . Krystalle (DESS., CHAU.). — d-Tartrat. Krystalle. [l-Tartrat war nicht krystallisiert zu erhalten] (PASTEUR, *A. ch.* [3] 38, 468; *J.* 1853, 419). — Pikrat s. Syst. No. 523. — *Verbindungen mit Salzen:*  $C_4H_7O_3N_2 + 2AgNO_3$ . Krystalle (DESS., CHAU.). —  $C_4H_7O_3N_2 + 2HgCl_2$ . Prismen (DESS.).

[l-Asparaginsäure]-diamid  $C_4H_7O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Diäthylester der l-Asparaginsäure (S. 475) und flüssigem trockenem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur, neben Dioxopiperazindieessigsäurediamid (Syst. No. 3699) (E. FISCHER, KOENIGS, *B.* 35, 1106; 37, 4599). — Krystalle. *F.*: 131° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, heißem Methylalkohol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol. Dreht in wäbr. oder methylalkoholischer Lösung schwach nach links. — Wird durch kaltes Barytwasser unter Bildung von l-Asparagin gespalten. Gibt mit alkal. Kupfersalzlösung violettrote Färbung.

**Monomethylen-l-asparagin**  $C_5H_8O_3N_2 = CH_2 : N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen l-Asparagin und Formaldehyd in wäbr. Lösung (SCHIFF, *A.* 310, 30). — Schuppen oder Krystallwarzen. Bei 14° in 41 Tln. Wasser löslich.  $[\alpha]_D$ : -47,39° in wäbr. Lösung ( $p = 5,2$ ), in alkal. Lösung höher. —  $Cu(C_5H_7O_3N_2)_2 + 5H_2O$ . Dunkelblaue Nadeln. In Wasser leicht löslich.

**Dimethylen-l-asparagin**  $C_6H_9O_3N_2 = CH_2 : N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N : CH_2$ . *B.* Durch Zusammenbringen von 10 Tln. l-Asparagin mit etwa 40 Tln. 25–30%iger Formaldehydlösung (SCHIFF, *A.* 310, 27). — Weißes amorphes Pulver, 1H<sub>2</sub>O enthaltend. — Verliert an der Luft Formaldehyd und geht schließlich (über Schwefelsäure) in Monomethylen-l-asparagin über. —  $Cu(C_6H_7O_3N_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blaues Pulver. In Wasser sehr wenig löslich.

**Chloracetyl-[l-asparaginsäure]-diäthylester**  $C_{10}H_{16}O_5NCl = CH_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [l-Asparaginsäure]-diäthylester und Chloracetylchlorid in Äther bei Gegenwart von Sodälösung (E. FISCHER, KOENIGS, *B.* 37, 4588). — Spieße (aus Alkohol); Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 46–47°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, warmem Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther. — Liefert beim Erwärmen mit konz. alkoh. Ammoniak auf 100° Anhydroglycylasparagin  $H_2C < \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (Syst. No. 3697), mit verd. alkoh. Ammoniak Anhydroglycylasparaginsäureäthylester.

**Chloracetyl-l-asparagin**  $C_6H_9O_4N_2Cl = CH_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus l-Asparagin und Chloracetylchlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (E. FR., KOE., *B.* 37, 4587). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 148–149° (korr.). Löslich in ca. 10 Tln. kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, sehr wenig in Äther,

Petroläther, Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit 25%igem wäbr. Ammoniak auf 100° Glycyl-l-asparagin.

**Chloracetyl-[l-asparaginy]-chlorid**  $C_4H_5O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Chloracetyl-l-asparagin in Acetylchlorid mit Phosphorpentachlorid unter Kühlung (E. Fr., KoE., *B.* 40, 2055). — Fest. Löslich in kaltem Wasser unter Rückbildung von Chloracetyl-l-asparagin.

**Chloracetyl-[l-asparaginy]-l-leucin**  $C_{12}H_{20}O_5N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch vorsichtige Verseifung seines Äthylesters mit Alkali (E. Fr., KoE., *B.* 40, 2056). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unscharf gegen 167° (korr.) unter Rotfärbung. — Liefert mit flüssigem Ammoniak Glycyl-[l-asparaginy]-l-leucin. Schmeckt nicht bitter.

**Chloracetyl-[l-asparaginy]-[l-leucin]-äthylester**  $C_{14}H_{24}O_5N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Chloracetyl-[l-asparaginy]-chlorid und [l-Leucin]-äthylester in Äther (E. Fr., KoE., *B.* 40, 2056). — Nadeln (aus Wasser). F: 166–167° (korr.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in Äther. Dreht in alkoh. Lösung ziemlich stark nach links. Schmeckt sehr bitter.

**[ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-l-asparaginsäure**  $C_{10}H_{16}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (wahrscheinlich Gemisch von Diastereoisomeren). *B.* Durch Verseifung ihres Diäthylesters mit Natronlauge (E. Fr., KoE., *B.* 37, 4592). — Kugelige Krystallaggregate (aus heißem Wasser). F: 152–154° (korr.). Löslich in 3 Tln. siedendem und 12 Tln. kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther. — Gibt mit wäbr. Ammoniak (D: 0.91) Leucyl-l-asparaginsäure.

**[ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-[l-asparaginsäure]-diäthylester**  $C_{14}H_{24}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (wahrscheinlich Gemisch von Diastereoisomeren). *B.* Aus [l-Asparaginsäure]-diäthylester und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in Äther bei Gegenwart von Sodälösung (E. Fr., KoE., *B.* 37, 4592). — Blättchen (aus Alkohol). F: 61–62° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in heißem Wasser.

**[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-l-asparagin**  $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus l-Asparagin und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in Gegenwart von Natronlauge, neben dem (schwerer löslichen) [l- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-l-asparagin; man trennt die Diastereoisomeren durch fraktionierte Fällung der alkal. Lösung mittels Salzsäure (E. Fr., KoE., *B.* 37, 4590; 40, 2049). — Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser); wird bei 75° im Vakuum wasserfrei. Schmilzt wasserfrei unter Zers. bei 146–148° (korr.). Löslich in 2–3 Tln. siedendem Wasser, in 100–150 Tln. Wasser von 25°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +15,7° (0,2506 g wasserfreie Substanz in 0,8902 g n-Natronlauge und Wasser zu 4,4106 g gelöst). — Liefert mit wäbr. Ammoniak [l-Leucyl]-l-asparagin. Gibt mit Acetylchlorid die Verbindung  $C_{10}H_{16}O_4N_2$  (s. u.).

**[l- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-l-asparagin**  $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* siehe oben bei [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-l-asparagin. — Krystalle (aus Wasser). Löslich in 200–300 Tln. Wasser von 25°;  $[\alpha]_D^{25}$ : –30,1° (0,2092 g in 0,7400 g n-Natronlauge und Wasser zu 3,6676 g gelöst) (E. Fr., KoE., *B.* 40, 2050). — Liefert mit wäbr. Ammoniak [d-Leucyl]-l-asparagin. Gibt mit Acetylchlorid die Verbindung  $C_{10}H_{16}O_4N_2$  (s. u.).

**Verbindung  $C_{10}H_{16}O_4N_2$** . *B.* Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-l-asparagin oder aus [l- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-l-asparagin, sowie aus einem Gemisch der Diastereoisomeren beim Schütteln mit Acetylchlorid (E. Fr., KoE., *B.* 40, 2054). — Krystallinischer Niederschlag (aus Aceton + Wasser). Schmilzt unter Zers. bei 128–130° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser (anscheinend unter Zers.). Leicht löslich in verd. kaltem Alkali; wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Scheint optisch inaktiv zu sein. — Gibt beim Kochen mit Alkali Ammoniak. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, wobei neben anderen Produkten Isocapronsäure zu entstehen scheint.

**Fumaryl-di-[l-asparaginsäure]-tetraäthylester**  $C_{26}H_{36}O_{10}N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [l-Asparaginsäure]-diäthylester und Fumarylchlorid in Äther (E. Fr., KoE., *B.* 37, 4597). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 195° (korr.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit methylalkoh. Ammoniak auf 100° mehrere krystallinische Produkte.

**Carboxy-l-asparaginsäure, [l-Asparaginsäure]-carbonsäure**  $C_6H_7O_6N = HO_2C \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Calciumsalz entsteht aus l-Asparaginsäure und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkmilch (SIEGFRIED *H.* 40, 406; SIEG., NEUMANN, *H.* 54, 431). —  $C_6H_5(C_6H_4O_6N)_2 + 2H_2O$  (SIEG.).

Optisch aktive (P) Ureidobernsteinsäure, ganz oder teilweise racemisierte Carbaminy-l-asparaginsäure  $C_5H_8O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim 6–10-stdg. Kochen von l-Asparaginsäure mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, B. 41, 2958, 2966; vgl. auch PIUTTI, G. 17, 185; s. aber auch PRU., G. 16, 278; B. 19, 1963). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). Schmilzt bei 182° (im geschlossenen Capillarrohr); löslich bei 20° in 270 Tln. Wasser und in ca. 1000 Tln. Alkohol (L.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure oder beim Stehen in der Kälte mit konz. Säure Anhydroureidobernsteinsäure

$$\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \\ \text{HN} \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \text{ (Syst. No. 3697) (L.). — } \text{Cu} C_5H_8O_5N_2 + H_2O \text{ (L.).}$$

—  $Ag_2C_5H_8O_5N_2$ . Nadeln. Schwer löslich (L.).

Carboxy-l-asparagin, [l-Asparagin]-carbonsäure  $C_5H_8O_5N_2 = HO_2C \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Das Calciumsalz entsteht aus l-Asparagin und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkmilch (SIEG., H. 46, 407; SIEG., NEUM., H. 54, 431). —  $CaC_5H_8O_5N_2$  (SIEG.).

Carbäthoxy-l-asparagin, [l-Asparagin]-carbonsäureäthylester  $C_7H_{12}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus l-Asparagin, gelöst in Natronlauge, und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Soda (KOENIGS, MYLO, B. 41, 4443). — Prismen (aus Alkohol). F: 169–171° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol, schwer in Aceton, sehr wenig in Äther.

Optisch aktives (P) Ureidobernsteinsäuremonoamid, ganz oder teilweise racemisiertes Asparagin-carbonsäureamid  $C_5H_8O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man verdunstet eine wäßr. Lösung von l-Asparagin und Kaliumcyanat zum Sirup, löst diesen in wenig Wasser und übersättigt mit Salzsäure (D: 1,12) (GUARESCHI, G. 7, 404; B. 10, 1747; vgl. auch PIUTTI, B. 19, 1693; G. 16, 278; 17, 185). — Prismen. Schmilzt unter Zers. bei 137–138°, dabei in Anhydroureidobernsteinsäureamid (Syst. No. 3697) übergehend (GUA.). Fast unlöslich in Alkohol und Äther; 100 Tle. Wasser von 23° lösen 5,4 Tle. (GUA.). — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Anhydroureidobernsteinsäure (GUA.).

Glycyl-l-asparagin  $C_6H_{11}O_5N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen des Chloracetyl-l-asparagins mit 25%igem wäßr. Ammoniak auf 100° (E. FISCHER, KOENIGS, B. 37, 4587). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol) von schwach säuerlichem Geschmack. Schmilzt unter Zers. bei 216° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Dreht in wäßr. Lösung schwach nach links. Die wäßr. Lösung rötet Lackmus. — Gibt in alkal. Lösung mit Kupfersalz eine rotviolette Färbung.

Glycyl-[l-asparaginy]l-l-leucin  $C_{12}H_{22}O_5N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Chloracetyl-[l-asparaginy]l-l-leucin und flüssigem Ammoniak im Druckrohr bei gewöhnlicher Temp. (E. FR., KOE., B. 40, 2057). — Wasserhaltige Nadeln oder Spieße (aus Wasser). Verliert im Vakuum bei 80° sein Kristallwasser. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.  $[\alpha]_D^{20}$ : –46,8° (in n-Salzsäure; 0,2034 g wasserfreie Substanz in 4,2138 g Lösung). Leicht löslich in Alkali und Mineralsäuren. — Die alkal. Lösung gibt mit Kupfersalz blaviolette Färbung.

Leucyl-l-asparaginsäure  $C_{10}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (wahrscheinlich Gemisch von Diastereoisomeren). B. Aus [α-Brom-isocapro]l-l-asparaginsäure (S. 481) und wäßr. Ammoniak (D: 0,91) (E. FR., KOE., B. 37, 4593). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). Enthält nach 12-stdg. Trocknen über Schwefelsäure noch 1 H<sub>2</sub>O, das bei 100° im Vakuum entweicht. Schmilzt wasserhaltig unter Zers. bei 180–182° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol.

[d-Leucyl]l-l-asparagin  $C_{10}H_{19}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [l-α-Brom-isocapro]l-l-asparagin beim Stehen mit wäßr. 25%igem Ammoniak (E. FR., KOE., B. 40, 2051; vgl. E. FR., KOE., B. 37, 4591). — Kristalle (aus Wasser); enthält über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet 2 H<sub>2</sub>O, die bei 100° im Vakuum entweichen; schmilzt beim raschen Erhitzen unter Zers. gegen 230° (korr.); sehr wenig löslich in absol. Alkohol;  $[\alpha]_D^{20}$ : –53,8° (in Wasser; 0,2001 g wasserhaltige Substanz in 3,5099 g Lösung) (E. FR., KOE.). — Bindung von CO<sub>2</sub> in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, H. 54, 443.

[l-Leucyl]l-l-asparagin  $C_{10}H_{19}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [d-α-Brom-isocapro]l-l-asparagin beim Stehen mit wäßr. 25%igem Ammoniak (E. FR., KOE., B. 40, 2052; vgl. E. FR., KOE., B. 37, 4591). — Kristalle (aus Wasser) mit 1 H<sub>2</sub>O; Nadeln oder Prismen (aus Wasser + Alkohol); ist nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum wasserfrei; schmilzt gegen 228° (korr.);  $[\alpha]_D^{20}$ : +17,8° (in Wasser; 0,1996 g wasserfreie Substanz in 3,6661 g Lösung) (E. FR., KOE.). — Liefert beim Kochen mit 10%iger Salzsäure l-Leucin (E. FR., KOE.). Bindung von Kohlendioxyd in Gegen-

wart von Kalkmilch: SIEG., LIEB., *H.* 54, 443. Gibt mit Alkali und Kupfersalz blauviolette Färbung (E. Fr., KOE.).

c) *Inaktive Asparaginsäure, dl-Asparaginsäure (Asparacensäure)*  
 $C_4H_7O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Vereinigung gleicher Teile d-Asparaginsäure und l-Asparaginsäure in Wasser (PIUTTI, *B.* 19, 1694; *G.* 17, 127, 186). Beim Erhitzen von aktiver Asparaginsäure mit Wasser oder wäbr. Ammoniak auf 140–150° (wobei aber zu beträchtlichem Teil Zers. stattfindet) (ENGEL, *C. r.* 104, 1807; *Bl.* [2] 48, 99) oder mit Salzsäure auf 170–180° (MICHAEL, WING, *B.* 17, 2984; *Am.* 7, 279). Bei mehrstündigem Erhitzen von d- oder l-Asparagin mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,107) auf 170–180° (PIU., *B.* 19, 1694; *G.* 16, 279; 17, 186). Beim Kochen von Dioxipiperazindiessigsäurediamid  $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot NH \\ \text{NH} \cdot CO \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (Syst. No. 3699) mit Barytwasser (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 174; vgl. E. FISCHER, KOENIGS, *B.* 37, 4586). Durch Reduktion von Oximinobernsteinsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit Natriumamalgam (PIU., *G.* 17, 521). Durch Erhitzen von Maleinsäure oder Fumarsäure mit wäbr. Ammoniak auf 100° (E., *C. r.* 104, 1806; 106, 1735; *Bl.* [2] 48, 98; 50, 150). Durch trockene Destillation der sauren Ammoniumsalze der Maleinsäure, Fumarsäure (DESSAIGNES, *C. r.* 31, 433; *J.* 1850, 375) oder Äpfelsäure (DESS., *C. r.* 30, 324; *J.* 1850, 414; WOLFF, *A.* 75, 294) und Kochen des Rückstandes mit Salzsäure (DESS., *C. r.* 30, 325; 31, 433; *J.* 1850, 375, 415; WOLFF). Beim Eindampfen der wäbr. Lösung von fumarsaurem Hydroxylamin (neben anderen Produkten) (TANATAR, *B.* 29, 1478). — *Durst.* durch Erhitzen von l-Asparaginsäure mit 1 Äquivalent Salzsäure (D: 1,107) auf 170–180°: WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* 27, 488; VAILLÉE, *A. ch.* [8] 15, 419.

Monoklin prismatisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] 34, 36; *A.* 82, 326; GRATTAOLA, *Z. Kr.* 20, 619; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 3, 276).  $D_{20}^{25}$ : 1,6632 (PAST.). 1 Tl. löst sich bei 5° in 224,5 Tln. Wasser und bei 7° in 238 Tln. (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 279). 1 Tl. löst sich bei 13,5° in 208 Tln. Wasser (PAST.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 209 Tln. Wasser (TANATAR, *B.* 29, 1478). ENGEL (*C. r.* 106, 1736; *Bl.* [2] 50, 151) fand, daß sich bei 0° 0,517 g, bei 18° 0,905 g, bei 49,7° 2,169 g und bei 70° 3,950 g in 100 g Wasser lösten. Bildet leicht übersättigte Lösungen (PAST.; TA.). Unlöslich in Alkohol, Äther (TA.). Die optische Inaktivität wurde von PASTEUR festgestellt. — Läßt sich in Form der Benzoylverbindung (Syst No. 920) mit Hilfe von Brucin in die aktiven Komponenten spalten (E. FISCHER, *B.* 32, 2461). — Wird von salpetriger Säure in inaktive Äpfelsäure übergeführt (PAST.). Liefert bei der Veresterung mit Alkohol und Salzsäure hauptsächlich den  $\beta$ -Monoäthylester  $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (PIUTTI, *G.* 18, 471, 478; vgl. auch 476; WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* 27, 491). Über die Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der dl-Asparaginsäure, bei der u. a. auch der  $\beta$ -Monoäthylester entsteht, vgl. WEG., FR. — Wenn man die Pilze, mit denen sich eine Lösung von l-Asparaginsäure beim Stehen an der Luft bedeckt, auf eine (vorteilhaft mit Nährsalzen versetzte) Lösung von dl-Asparaginsäure bringt, so erhält man, während sich die Pilze rasch weiter entwickeln, d-Asparaginsäure (E., *C. r.* 106, 1737; *Bl.* [2] 50, 152; vgl. auch PIU., *G.* 17, 522). Nach Verfütterung von dl-Asparaginsäure an Kaninchen findet sich im Harn nur d-Asparaginsäure (WOHLGEMUTH, *B.* 38, 2065).

Natriumsalz. Dem im folgenden beschriebenen Natriumsalz erteilt GRATTAOLA (*Z. Kr.* 20, 620) (ohne eine Analyse zu veröffentlichen) die Formel  $Na_2C_4H_5O_4N + H_2O$ ; in Rücksicht auf die Untersuchungen von DESSAIGNES (*A.* 83, 83) und H. SCHIFF (*A.* 319, 66) (vgl. auch PASTEUR, *A. ch.* [3] 34, 40; *A.* 82, 327) handelt es sich aber wohl um das Mononatriumsalz. Monoklin prismatisch (PAST.; GRAT.; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 3, 277). 100 Tle. Wasser lösen bei 12,5° 83,8 Tle. (PAST.). —  $CuC_4H_5O_4N + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Blaue Nadelchen (PIUTTI, *G.* 17, 521; ENGEL, *C. r.* 106, 1736; *Bl.* [2] 50, 151). —  $Ag_2C_4H_5O_4N$  (bei 100°) (WOLFF, *A.* 75, 297; PAST.; vgl. WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* 27, 493). —  $AgC_4H_5O_4N + AgNO_3$  (?) (WEG., FR.). —  $Ba(C_4H_5O_4N)_2$  (WOLFF). —  $PbC_4H_5O_4N + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle. Gibt bei 100° noch kein Wasser ab (PAST.). —  $C_4H_5O_4N + HCl$ . Monokline (PAST.; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 3, 275) Prismen (s. auch DESS., *C. r.* 30, 325; *J.* 1850, 415; TANATAR, *B.* 29, 1478). Leicht löslich in Wasser unter hydrolytischer Spaltung (PAST.).

dl-Asparaginsäure- $\alpha$ -monoäthylester  $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der beiden stereoisomeren Oximinobernsteinsäure-monoäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. III, S. 780, 781) mit Natriumamalgam in wäbr.-alkoh., immer essigsauer gehaltenen Lösung (PIUTTI, *G.* 18, 466; 470; vgl. auch HANTZSCH, *B.* 24, 1195). Man bringt ein Gemisch aus 80 g Oximinobernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 784–785) und aus der Lösung von 9 g Natrium in 99%igem Alkohol in ein Vakuum über Schwefelsäure, läßt 2–3 Tage zur partiellen Verseifung stehen und behandelt dann je  $\frac{1}{16}$  des Prod. (in wäbr. Alkohol gelöst) nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit 5%igem Natrium-

amalgam, bis eine Probe der Lösung durch Ferrichlorid nicht mehr violett gefärbt wird und nach kurzer Zeit mit Kupferacetat einen reichlichen krystallinischen Niederschlag des Kupfersalzes gibt (PRIV., *G.* 18, 460). Man isoliert den Ester über das Kupfersalz (PRIV.). — Tafeln. Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *G.* 18, 462; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 277). Schmilzt unter Zers. gegen 165°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (PRIV.). — Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 100° dl- $\alpha$ -Asparagin  $H_2N \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (PRIV.). —  $Cu(C_6H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$ . Blaue Nadeln (PRIV.). —  $C_6H_{11}O_4N + HCl$ . Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (PRIV.).

**dl-Asparaginsäure- $\beta$ -monoäthylester**  $C_6H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. PIUTTI, *G.* 18, 471. — B. Aus dl-Asparaginsäure durch Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoff (PRIV., *G.* 17, 127, 188; 18, 478; WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* 27, 491). Aus dem Silbersalz der dl-Asparaginsäure und Äthyljodid bei Zimmertemp. (WEG., Fr.; vgl. SCHAAL, *A.* 157, 25). Man trägt allmählich 6 Tle. 5%iges Natriumamalgam in eine Lösung von 1 Tl. Oximinobornsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 784—786) in 10 Tln. Wasser und (einer zur klaren Lösung genügenden Menge) Alkohol ein, indem gleichzeitig die Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure stets sauer gehalten und abgekühlt wird (PIUTTI, *G.* 18, 458). Man isoliert den Ester über das Kupfersalz. — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol); schmilzt gegen 200° (Zers.) (PRIV., *G.* 17, 127, 188; *G.* 18, 459, 479). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol (PRIV., *G.* 18, 479). — Liefert mit alkoh. Ammoniak, am besten bei 100°, ein Gemenge gleicher Teile l- und d-Asparagin  $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (PRIV., *G.* 17, 127, 188; 18, 460; vgl. auch PRIV., *G.* 18, 473; SCHAAL). —  $Cu(C_6H_{10}O_4N)_2$ . Blaue Prismen (PRIV., *G.* 18, 459, 479). — Hydrochlorid. Krystalle. Schmilzt unter Zers. bei 178—180° (PRIV., *G.* 18, 480).

**dl-Asparaginsäure-diäthylester**  $C_8H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben Dioxipiperazindieessigsäurediamid (Syst. No. 3699) (vgl. E. FISCHER, KOENIGS, *B.* 37, 4586) bei 7—8-stdg. Erhitzen von 10 g Maleinsäure- oder Fumarsäurediäthylester mit 40 g 12%igem alkoh. Ammoniak auf 105—110° (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 227, 230). Neben inakt. Iminodibernsteinsäure-tetraäthylester (S. 486) durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Ammoniak in Wasser auf 1 Mol.-Gew. Fumarsäure bei 120—130° und nachfolgendes Verestern des Reaktionsproduktes (STADNIKOW, *Ж.* 41, 906; *C.* 1909 II, 1988). Durch Reduktion von Nitrosobornsteinsäurediäthylester (Bd. II, S. 627) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* 42, 501). — Öl von butterartigem Geruch (J. SCH., Wl.).  $Kp_{10}$ : 126—127° (J. SCH., Wl.);  $Kp_{14}$ : 130—131° (St.);  $Kp_{27}$ : 150—154° (Kör., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich leicht in Wasser (J. SCH., Wl.). Löslich in verd. Säuren und daraus durch Alkalien fällbar (Kör., M.). — Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° entsteht ein Gemenge gleicher Teile l- und d-Asparagin  $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (Kör., M.; vgl. dazu PIUTTI, *G.* 17, 126, 188). Gibt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid  $\alpha,\delta$ -Dioxy- $\beta$ -amino- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetraphenyl-butan  $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$  (Syst. No. 1869) (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* 39, 4345). — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

**Inakt. 2-Amino-butanamid-(1)-säure, dl-Asparaginsäure- $\alpha$ -monoamid, dl- $\alpha$ -Asparagin, inakt.  $\alpha$ -Asparagin,  $\alpha$ -Asparagin**  $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem  $\alpha$ -Äthylester der dl-Asparaginsäure  $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und alkoh. Ammoniak bei 100—105° (PIUTTI, *G.* 18, 463; vgl. PRIV., *G.* 18, 473, 474, 476). Aus den durch Verseifung der stereoisomeren Aminobutanamidsäureäthylester  $H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Bd. III, S. 785) oder des Aminobutendiamids  $H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2) \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$  (Bd. III, S. 786) von THOMAS-MAMERT entstehenden Salzen  $H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2) \cdot CH \cdot CO_2K$  durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in Wasser (THOMAS-MAMERT, *Bl.* 3] 17, 62, 64, 65). — Triklin-pinakoidale (BRUGNATELLI, *G.* 18, 465; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 279) Tafeln mit  $1H_2O$ ; wird bei 100° im Vakuum wasserfrei (PRIV., *G.* 18, 464). Zersetzt sich bei 213—215°, ohne zu schmelzen (PRIV., *G.* 18, 463).  $D_{20}^{25}$ : 1,4540 (PRIV., *G.* 34 II, 45). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, mäßig in kaltem, fast unlöslich in Alkohol, Äther (PRIV., *G.* 18, 463). Reagiert deutlich sauer (PRIV., *G.* 18, 463), viel stärker als das gewöhnliche ( $\beta$ -)Asparagin (S. 476) (H. SCHIFF, *A.* 310, 37; H. MEYER, *M.* 21, 921). — Gibt mit Alkali und Kupfersalz zwiebelrote Färbung (H. SCH.). —  $Cu(C_4H_7O_3N_2)_2 + 2H_2O$  (PRIV., *G.* 18, 464) bezw.  $2\frac{1}{2}H_2O$  (TH.-MA.). Blaue Prismen. —  $C_4H_8O_3N_2 + HCl$ . Zerflüchtige krystallinische Masse (PRIV., *G.* 18, 466).

**Inakt. 2-Amino-butanamid-(4)-säure, dl-Asparaginsäure- $\beta$ -monoamid, dl- $\beta$ -Asparagin, inakt. Asparagin**  $C_4H_8O_3N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Die Versuche dl- $\beta$ -Asparagin bei den Reaktionen, bei denen es entsteht, aus seinen Lösungen zu isolieren, führten bisher immer nur zu einem Gemenge von d- und l- $\beta$ -Asparagin; vgl. darüber bei diesen, S. 471 u. 476.

**dl-Asparaginsäure- $\beta$ -mono-äthylamid**  $C_6H_{12}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus dl-Asparaginsäure- $\beta$ -monoäthylester (s. o.) und Äthylamin in Alkohol bei

100° (PIUTTI, *G. 18*, 480). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zers. bei 258—260°. —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2)_2$ . Blaue Blättchen. Unlöslich in Wasser.

**dl-Asparaginsäure- $\beta$ -mono-allylamid**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ . *B.* Aus dl-Asparaginsäure- $\beta$ -monoäthylester und Allylamin (PIUTTI, *G. 18*, 482). — Schuppen. Schmilzt unter Zers. bei 258—261°. Wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

**dl-Asparagyl-monoglycin**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen von Fumaryl-diglycin (S. 358) mit wäbr. Ammoniak (D: 0,91) auf 100° und nachfolgende Behandlung des Reaktionsproduktes mit Barytwasser (E. FISCHER, KOENIGS, *B. 37*, 4594). — Wetzsteinartige Krystalle mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 165° (korr.) unter Zers., wasserfrei bei 148° (korr.) ohne Zers. — Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit 20%iger Salzsäure in Glycin und dl-Asparaginsäure.

**Inakt. Asparagyl-dialanin**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus inakt. Fumaryl-dialanin (S. 396) und wäbr. Ammoniak (D: 0,91) bei 100° (E. FISCHER, KOENIGS, *B. 37*, 4597). — Krystalle mit 2  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser + Alkohol); verliert bei schnellem Erhitzen gegen 115° (korr.) unter Aufschäumen sein Krystallwasser, erstarrt dann wieder zu Blättchen und schmilzt nun bei 150° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Löst Kupferoxyd mit blauer Farbe.

**Inakt. Methylamino-bernsteinsäure, N-Methyl-dl-asparaginsäure**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Verseifung ihres Diäthylesters, ihres Bis-methylamids usw. mit siedendem Barytwasser (KÖRNER, MENOZZI, *G. 19*, 428). — Krystalle mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser); monoklin prismatisch (ARTINI, *G. 19*, 429; vgl. *Groth, Ch. Kr. 3*, 277). Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 133—134°, wasserfrei bei 178°. 100 Tle. Wasser lösen bei 21,2° 2,59 Tle. wasserfreier Säure. Reagiert stark sauer. —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus 60%igem Alkohol). —  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N} + \text{HNO}_3$ . Tafeln.

**Inakt. Methylamino-bernsteinsäure-monoäthylester, N-Methyl-dl-asparaginsäure-monoäthylester**  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-dl-asparaginsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (K., M., *G. 19*, 431). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181,5°.

**Inakt. Methylamino-bernsteinsäure-diäthylester, N-Methyl-dl-asparaginsäure-diäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Neben N-Methyl-dl-asparaginsäure-bis-methylamid (s. u.) und einer kleinen Menge einer Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  vom Schmelzpunkt 144° beim 4—5 stdg. Erhitzen von 12 g Maleinsäure- oder Fumarsäure-diäthylester mit 35 ccm einer 25%igen alkoh. Methylaminlösung auf 105—110° (K., M., *G. 19*, 422, 426, 431. — Öl. Sehr schwer löslich in Wasser. — Bildet mit Säuren kristallinische Verbindungen, die sehr leicht löslich in Wasser sind.

**Inakt. Methylamino-bernsteinsäure-monoamid, [N-Methyl-dl-asparaginsäure]- $\alpha$ -monoamid**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Zur Konstitution vgl. H. SCHIFF, *A. 310*, 40. — *B.* Bei der Einw. von wäbr. Ammoniak auf N-Methyl-dl-asparaginsäure-diäthylester (K., M., *G. 19*, 427). — Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ , das bei 100° entweicht; sehr leicht löslich in Wasser (K., M.). Die wäbr. Lösung reagiert schwach sauer (K., M.; H. SCH.). Gibt mit Alkali und Kupfersalz rotviolette Färbung (H. SCH.). —  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N})_2$ . Hellviolettblaue Schuppen. Schmilzt unter Zers. bei 191°. Mäßig löslich in Wasser (K., M.).

**Inakt. Methylamino-bernsteinsäure- $\alpha$ (?) -mono-methylamid, [N-Methyl-dl-asparaginsäure]- $\alpha$ (?) -mono-methylamid**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (?) (vgl. auch H. SCHIFF, *A. 310*, 40). *B.* Bei mehrtägigem Digerieren einer wäbr. Lösung von N-Methyl-dl-asparaginsäure-bis-methylamid auf dem Wasserbade (K., M., *G. 19*, 424). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 291° (K., M., *G. 19*, 424). — Über den Säurecharakter vgl.: K., M., *G. 19*, 424; H. SCH. Liefert bei der Einw. von Methyljodid und Kalilauge in methylalkoh. Lösung N-Methyl-fumaramidsäure und Tetramethylammoniumjodid (K., M., *R. A. L. [5] 3 I*, 158; *G. 25 I*, 98). —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Hellblaue Warzen oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (K., M., *G. 19*, 425). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen (K., M., *G. 19*, 424).

**Inakt. Methylamino-bernsteinsäure-bis-methylamid, [N-Methyl-dl-asparaginsäure]-bis-methylamid**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Neben N-Methyl-dl-asparaginsäure-diäthylester und einer kleinen Menge einer Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  vom Schmelzpunkt 144° beim 8—10 stdg. Erhitzen von 12 g Maleinsäure- oder Fumarsäurediäthylester mit 50 ccm einer 33%igen alkoh. Methylaminlösung auf 105—110° (K., M., *G. 19*, 422, 431). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (K., M.). Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch (K., M.), wird aber durch

Zusatz von etwas Formaldehyd neutral (H. SCHIFF, A. 310, 42). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser Methylamin, N-Methyl-dl-asparaginsäure- $\alpha$ (?)-mono-methylamid und eine Verbindung  $C_6H_{10}O_5N_2$  [Nadeln (aus Wasser). Gibt beim Kochen mit Barytwasser N-Methyl-dl-asparaginsäure] (K., M.).

**Inakt. Dimethylamino-bernsteinsäure, N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure**  $C_6H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung ihres Diäthylesters oder ihres  $\alpha$ (?)-Mono-dimethylamids mit Barytwasser (K., M., R. A. L. [5] 5 I, 457, 458; C. 1896 II, 537). — Prismen. Monoklin (ARTINI, R. A. L. [5] 5 I, 459; C. 1896 II, 537). F: 185°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und in Alkalien.

**Inakt. Dimethylamino-bernsteinsäure-diäthylester, N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch 3-tägiges Erhitzen von Maleinsäure- oder Fumarsäurediäthylester mit einer 30%igen alkoh. Dimethylaminlösung auf 105–110°, neben N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure- $\alpha$ (?)-mono-dimethylamid (K., M., R. A. L. [5] 5 I, 456, 459; C. 1896 II, 537). — Öl. D: 1,0418; D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,0306; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9702. Sehr wenig löslich in Wasser. Sehr leicht löslich in verd. Säuren. — Wird von Barytwasser zur N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure verseift. Gibt beim Kochen mit Schwefelsäure Fumarsäurediäthylester.

**Inakt. Dimethylamino-bernsteinsäure- $\alpha$ (P)-mono-dimethylamid, [N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure]- $\alpha$ (P)-mono-dimethylamid**  $C_6H_{11}O_5N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Durch 3-tägiges Erhitzen von Maleinsäure- oder Fumarsäurediäthylester mit einer 30%igen alkoh. Dimethylaminlösung auf 105–110°, neben N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure-diäthylester (K., M., R. A. L. [5] 5 I, 456, 459; C. 1896 II, 537). — Sehr zerfließliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: ca. 104°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol.

**Ganz oder teilweise racemisierte Ureidobernsteinsäure**  $C_6H_9O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. S. 482.

**Ganz oder teilweise racemisiertes Ureidobernsteinsäuremonoamid**  $C_6H_9O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  s. S. 482.

**Inakt. Iminodibernsteinsäure-tetraäthylester**  $C_{16}H_{29}O_6N = HN[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Neben dl-Asparaginsäure-diäthylester durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Ammoniak in Wasser auf 1 Mol.-Gew. Fumarsäure bei 120–130° und Verestern des Reaktionsproduktes (STADNIKOW, ZH. 41, 906; C. 1909 II, 1988). — Dickflüssig. K<sub>P15</sub>: 215–217°.

**Asparagylasparaginsäure**  $C_8H_{12}O_5N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Über eine Verbindung  $C_8H_{12}O_5N_2$ , in der vielleicht Asparagylasparaginsäure vorliegt, vgl. bei Dioxopiperazindiessigsäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown NH \cdot CO \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3699).

**Inakt. 3-Brom-2-amino-butandisäure, inakt.  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -amino-bernsteinsäure, Brom-dl-asparaginsäure**  $C_4H_6O_4NBr = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf (hochschmelzende)  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure (Bd. II, S. 623) (CLAUS, B. 15, 1850). — Sternförmig gruppierte Nadeln. F: 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. —  $Ag_2C_4H_4O_4NBr$ . Krystallpulver.

**2,3-Diamino-butandisäuren,  $\alpha, \beta$ -Diamino-äthan- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäuren,  $\alpha, \alpha'$ -Diamino-bernsteinsäuren**  $C_4H_8O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .



a) **Mesodiaminobernsteinsäure**  $C_4H_8O_4N_2 = HO_2C \cdot C \begin{array}{c} H_2N \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ H \end{array} \cdot CO_2H$ . Zur Konfigura-

tion vgl. FARCHY, TAFEL, B. 26, 1982. — B. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von (hochschmelzender)  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure (Bd. II, S. 623) unter Druck mit alkoh. Ammoniak auf 100° (LEHRFELD, B. 14, 1817) oder mit 25%igem wäßr. Ammoniak und Ammoniumcarbonat auf 110° (NEUBERG, SILBERMANN, H. 44, 154). Neben dl-Diamino-bernsteinsäure (S. 487) (F., T.) durch Reduktion von Dioxyweinsäure-bis-phenylhydrazon  $HO_2C \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2051) mit Natriumamalgam (TAFEL, B. 20, 247). — Darst. Man trägt rasch 3 kg 2½%iges Natriumamalgam in eine mit 1 kg Eis versetzte Lösung von 100 g [unter Eiskühlung hergestelltem (T., STERN, B.

**38, 1590]** Dioxyweinsäure-bis-phenylhydrazon in 600 ccm Wasser und 25 g Ätznatron ein, fügt nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln langsam 167 g 30%ige Schwefelsäure hinzu, schüttelt noch 1 Stde., kühlt ab, extrahiert mit Äther, säuert die alkal. Lösung mit verd. Schwefelsäure an und läßt 24 Stdn. stehen, wobei sich die Mesosäure absetzt, während die dl-Säure in Lösung bleibt (F., T.); man löst die mit heißem Alkohol gewaschene (F., T.) rohe Mesosäure zur Reinigung in wenig mehr als der berechneten Menge kalter normaler Natronlauge, schüttelt mit Tierkohle und fällt dann mit Essigsäure (T., Str.). — Prismen. Sublimiert z. Teil bei raschem Erhitzen; schmilzt nicht unzersetzt; zersetzt sich bei längerem Erhitzen über 250° (T.; vgl. L.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (L.), Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Eisessig, Anilin, Nitrobenzol und Phenol (T.). — Wird durch 1 Mol. salpetrige Säure in  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -amino-bernsteinsäure (S. 521) (N., Str.), durch 2 Mol. salpetrige Säure in Mesoweinsäure (Bd. III, S. 528) (F., T.; vgl. L.) übergeführt. —  $\text{Cu}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ . Tiefblaue, Krystallwasser und etwas Ammoniak enthaltende Blättchen (aus wäbr. Ammoniak), die bei 110–115° beides verlieren (F., T.).

**Mesodiaminobernsteinsäure-diäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht durch Verestern von Mesodiaminobernsteinsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (F., T., B. 26, 1985). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 38°;  $\text{Kp}_{12}$ : 160–166°; leicht löslich; die wäbr. Lösung reagiert auf Lackmus kräftig, auf Curcuma mäßig alkalisch (T., Str., B. 38, 1590). —  $\text{C}_3\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{HCl}$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol (F., T.).

**N.N'-Bis-Acetylacetonderivat des Mesodiaminobernsteinsäure-diäthylesters**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_4\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}[\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3]\cdot\text{CH}[\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3]\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus geschmolzenem Mesodiaminobernsteinsäurediäthylester und Acetylaceton (T., Str., B. 38, 1591, 1592). — Prismatische Nadeln (aus Petroläther). F: 138–139°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol, Benzol, schwer in Äther, Petroläther.

**N.N'-Diacetyl-mesodiaminobernsteinsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man erhitzt Mesodiaminobernsteinsäure längere Zeit mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100°, destilliert das Acetylchlorid ab und verreibt das Reaktionsprodukt mit Wasser (F., T., B. 26, 1985). — Krystallkörner (aus Wasser). Zersetzt sich bei 235°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

**N.N'-Diacetyl-mesodiaminobernsteinsäure-diäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Mesodiaminobernsteinsäurediäthylester oder seinem Hydrochlorid und Essigsäureanhydrid (T., Str., B. 38, 1591). — Tafeln (aus Aceton). F: 180,5°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin, Petroläther, Äther.

**Bis-Acetessigesterderivat des Mesodiaminobernsteinsäure-diäthylesters**  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}[\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5]\cdot\text{CH}[\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5]\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus geschmolzenem Mesodiaminobernsteinsäurediäthylester und Acetessigester (T., Str., B. 38, 1591). — Prismatische Nadeln (aus Petroläther). F: 77°. Leicht löslich.

b) **dl-Diaminobernsteinsäure, racem. Diaminobernsteinsäure**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}\cdot\text{NH}_2$

$\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}\text{---}\text{C}\text{---}\text{CO}_2\text{H}$ . Zur Konfiguration vgl. FARCHY, TAFEL, B. 26, 1982. — B. Siehe

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{H}$   
bei Mesodiaminobernsteinsäure (S. 486) (F., T., B. 26, 1980). — *Darst.* Man verfährt wie bei der Mesosäure (F., T.; T., STERN, B. 38, 1590), neutralisiert das saure Filtrat von der Mesosäure genau mit Natronlauge, schüttelt es mit viel Äther aus und läßt die wäbr. Lösung mehrere Tage stehen, bis sich die dl-Säure abscheidet; man löst 10 g dieser rohen dl-Säure in 55 ccm warmer 10%iger Salzsäure, fügt 200 ccm Wasser hinzu, filtriert nach 24 Stdn. von ausgeschiedener Mesosäure ab und neutralisiert das Filtrat mit Natron, wobei die dl-Säure krystallinisch ausfällt (F., T.). — Prismen mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , das sehr langsam an der Luft, rasch bei 130–140° entweicht; zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu sublimieren; etwas löslich in heißem Wasser (F., T.). — Wird von salpetriger Säure in Traubensäure übergeführt (F., T.). —  $\text{Cu}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ . Tiefblaue Krystallwasser und etwas Ammoniak enthaltende Blättchen (aus wäbr. Ammoniak). Verliert bei 130° das Krystallwasser, hält aber das Ammoniak zurück. Unlöslich in Wasser (F., T.).

**N.N'-Diacetyl-dl-diaminobernsteinsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht analog wie N.N'-Diacetyl-mesodiaminobernsteinsäure (F., T., B. 26, 1988). — Zersetzt sich bei 235°.



## 2. Aminoderivate der Methylpropandisäure $C_4 H_6 O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2 H)_2$ .

**2-Amino-2-methyl-propandisäure,  $\alpha$ -Amino-äthan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Amino-methylmalonsäure,  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure,  $\alpha$ -Isoasparaginsäure**  $C_4 H_6 O_4 N = CH_3 \cdot C(NH_2)(CO_2 H)_2$ . *B.* Das Diamid entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen Brenztraubensäure und konz. Blausäure im geschlossenen Rohr erst auf 30–40° und dann auf 70° erwärmt, 2 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak hinzugibt und wieder auf 70° erwärmt; man verseift dasselbe durch Kochen mit Barytwasser, fällt den gelösten Baryt genau durch Schwefelsäure aus und verdunstet die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 426, 429). — Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 236 Tle. Fast unlöslich in Alkohol. Reagiert stark sauer. — Zerfällt beim Erhitzen über 100°, sowie beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und dl-Alanin  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 H$ . —  $NH_4 C_4 H_6 O_4 N$ . Prismatische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $NaC_4 H_6 O_4 N + H_2 O$ . Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 13,1° 26 Tle. —  $NaC_4 H_6 O_4 N + 4 H_2 O$ . Prismen. Geht an der Luft langsam in das Salz mit  $1 H_2 O$  über. —  $KC_4 H_6 O_4 N$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser. —  $Cu(C_4 H_6 O_4 N)_2 + 5 H_2 O$ . Blaue Prismen. —  $CuC_4 H_6 O_4 N + H_2 O$ . Blaue Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $AgC_4 H_6 O_4 N$ . Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. —  $Mg(C_4 H_6 O_4 N)_2 + 3 H_2 O$ . Prismen. Verliert  $2 H_2 O$  bei 100°, das letzte bei 130°. —  $Ca(C_4 H_6 O_4 N)_2 + H_2 O$ . Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 1,056 Tle. —  $Ba(C_4 H_6 O_4 N)_2 + 2 H_2 O$ . Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 10° 4,72 Tle. —  $Zn(C_4 H_6 O_4 N)_2 + 3 H_2 O$ . Prismen. —  $Cd(C_4 H_6 O_4 N)_2$ . Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16,5° 0,33 Tle. —  $Pb(C_4 H_6 O_4 N)_2 + 2\frac{1}{2} H_2 O$ . Nadeln (aus Wasser). —  $C_4 H_6 O_4 N + HCl$ . Sehr hygroskopische Tafeln. Wird von Wasser zersetzt. —  $2 C_4 H_6 O_4 N + H_2 SO_4$ . Hygroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_4 H_6 O_4 N + HNO_3 + H_2 O$ . Prismen.

**$\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure-monomethylester**  $C_5 H_8 O_4 N = CH_3 \cdot C(NH_2)(CO_2 H) \cdot CO_2 CH_3$ . *B.* Aus dem Monosilbersalz der  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure und Methyljodid in Methylalkohol (K., M., *G.* 17, 439). — Nadeln (aus Methylalkohol). Fast unlöslich in Äther, wenig löslich in Methylalkohol.

**2-Amino-2-methyl-propanamidsäure,  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure-monoamid,  $\alpha$ -Isoasparagin**  $C_4 H_6 O_3 N_2 = CH_3 \cdot C(NH_2)(CO_2 H) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim 8–10-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure-diamid mit wäßr. Ammoniak auf 105° (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 440). — Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $Cu(C_4 H_6 O_3 N_2)_2$ . Blaue Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

**2-Amino-2-methyl-propandiamid,  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure-diamid**  $C_4 H_6 O_2 N_3 = CH_3 \cdot C(NH_2)_2(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* siehe bei  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure. — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200–201° (K., M., *G.* 17, 427). 1 Tl. löst sich in 20 Tln. kalten und in weniger als 3 Tln. heißen Wassers. Sehr wenig löslich in starkem Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Mineralsäuren in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und dl-Alanin. Beim Kochen mit Alkalien entstehen  $NH_3$  und  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure. —  $C_4 H_6 O_2 N_3 + HCl$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $2 C_4 H_6 O_2 N_3 + H_2 SO_4 + 2 H_2 O$ . Krystalle. —  $C_4 H_6 O_2 N_3 + HNO_3$ . Prismen. Sehr leicht löslich.

**$\alpha$ -Dimethylamino-isobornsteinsäure-hydroxymethylat**  $C_7 H_{15} O_4 N = CH_3 \cdot C[N(CH_3)_2 \cdot OH](CO_2 H)_2$ . *B.* Das Kaliumsalz des Jodids entsteht beim Behandeln von  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure mit Methyljodid und Kalilauge (K., M., *G.* 17, 438). — Salze.  $K_2 C_7 H_{15} O_4 N \cdot I + 7 H_2 O$  (über Schwefelsäure getrocknet). Hygroskopisch. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. —  $C_7 H_{15} O_4 N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Prismen (aus Salzsäure).

## 3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_5 H_8 O_4$ .

### 1. Aminoderivate der Pentandisäure $C_5 H_8 O_4 = HO_2 C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ .

**2-Amino-pentandisäuren,  $\alpha$ -Amino-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäuren,  $\alpha$ -Amino-glutarsäuren, Glutaminsäuren**  $C_5 H_8 O_4 N = HO_2 C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ .

*a)* **Rechtsdrehende  $\alpha$ -Amino-glutarsäure,  $d$ -Glutaminsäure**  $C_5 H_8 O_4 N = HO_2 C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . *V.* Über Glutaminsäure im Fleischextrakt vgl. MICKO, *H.* 56, 194, 207. — *B.* Glutaminsäure tritt sehr häufig als Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse von pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen mit Säuren auf. Sie wurde erhalten bei der Hydrolyse von Leukosin aus Weizen (Syst. No. 4811) (OSBORNE, GILBERT, *C.* 1906 I, 1176; OSB., CLAPP, *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81), Corylin aus Haselnuß (*Corylus avellana*) (Syst. No. 4812) (OSB., GI.), Edestin aus Hanfsamen (Syst. No. 4812) (OSB., GI.; ABDERHALDEN, *H.* 37, 504), Amandin aus *Prunus Amygdalus* var. *dulcis* (Syst. No. 4812) (OSB., GI.; OSB., CLAPP, *C.* 1908 I, 1188), von Conglutinen aus Lupinensamen (Syst. No. 4812) (ABD., HERRICK, *H.* 45, 479; vgl. dazu ABD., BABKIN, *H.* 47, 358; vgl. ferner: WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* 45, 67; OSBORNE, GILBERT, *C.* 1906 I, 1176), Legumin aus *Vicia sativa* (Syst. No. 4812) (OSB., GI.), Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (OSB., GI.),

Globulin (Legumin, Phaseolin) aus *Phaseolus vulgaris* (Syst. No. 4812) (ABDERHALDEN, BARKIN, H. 47, 354; OSB., GI.; vgl. OSB., CLAPP, *Amer. Journ. Physiol.* 18, 308; ABD., VOITOVICI, H. 52, 348), Globulin aus dem Samen von *Ricinus communis* (Syst. No. 4812) (OSBORNE, GILBERT, C. 1906 I, 1176), Globulin (Edestin) aus Baumwollsamensamen (Syst. No. 4812) (ABD., ROSTOSKI, H. 44, 267; OSB., GI.), Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (OSB., GI.), krystallisiertem Globulin (Edestin) aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (OSB., GI.; OSB., CLAPP, C. 1908 I, 50; Fr. 49, 152; ABDERHALDEN, BERGHAUSEN, H. 49, 15), Globulin aus Sonnenblumensamen (Syst. No. 4812) (OSB., GI.), Glutenin (Syst. No. 4812a) (OSBORNE, GILBERT, C. 1906 I, 1176; OSB., CLAPP, C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81; KUTSCHER, H. 38, 126; ABD., MALENGREAU, H. 48, 514), Zein (Syst. No. 4813) (OSB., GI.; OSB., CLAPP, C. 1908 I, 1188; OSB., JONES, *Amer. Journ. Physiol.* 26, 215; LANGSTEIN, H. 37, 508), Hordein aus Gerste (Syst. No. 4813) (OSB., GI.; OSB., CLAPP, C. 1907 II, 1799; Fr. 47, 596; OSB. in ABDERHALDEN Biochemischem Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 43; KLEINSCHMITT, H. 54, 111), Roggenprolamin (Roggengliadin) (OSB., GI.; OSB., CLAPP, C. 1908 I, 1189; vgl. RITTHAUSEN, J. pr. [1] 99, 456; J. 1866, 719), Weizenprolamin (Gliadin) (Syst. No. 4813) (OSBORNE, HARRIS, *Amer. Journ. Physiol.* 13, 35; C. 1905 I, 893; Fr. 44, 516; OSB., GILBERT, C. 1906 I, 1176; OSB., CLAPP, C. 1907 I, 485; ABDERHALDEN, SAMUELY, H. 44, 276; 46, 194; KUTSCHER, H. 38, 126), Glutaminsäure entsteht ferner bei der Hydrolyse von krystallisiertem Eieralbumin (Syst. No. 4825) (ABDERHALDEN, PREGI, H. 46, 24; vgl. ABD., H. 48, 518 Anm.; vgl. ferner: OSBORNE, GILBERT, C. 1906 I, 1176; OSB., JONES, LEAVENWORTH, C. 1909 II, 39), Serumalbumin (Syst. No. 4826) aus Pferdeblut (ABD., H. 37, 495) und Gänseblut (ABD., SLAVU, H. 59, 248), Conalbumin (Syst. No. 4827) (OSB., GI.), Lactalbumin (Syst. No. 4827) (ABDERHALDEN, PRIBRAM, H. 51, 414), Serumglobulin (Syst. No. 4828) aus Pferdeblut (ABD., H. 44, 22, 43; LAMPFEL, SKRAUP, M. 30, 365) und aus Gänseblut (ABD., SLAVU, H. 59, 248), von BENCE-JONESCHEM Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABDERHALDEN, ROSTOSKI, H. 46, 125), von Syntonin aus Rindfleisch (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, H. 51, 404), von verschiedenen Peptonen (Syst. No. 4831), z. B. Glutokyrin (SIEGFRIED, C. 1903 I, 1144; H. 35, 187, 189), von Thymushiston (Syst. No. 4832) (KUTSCHER, H. 38, 126; ABDERHALDEN, RONA, H. 41, 278), von Leim (Syst. No. 4836) (HORBACZEWSKI, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 80 II, 117; E. FISCHER, LEVENE, ADERS, H. 35, 72), von Keratinen (Syst. No. 4837) verschiedenen Ursprungs (HORBACZEWSKI, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 80 II, 107; E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, H. 36, 477; ABDERHALDEN, WELLS, H. 46, 31; ABD., LE COUNT, H. 46, 40), von „Ovokeratin“ (Syst. No. 4837) aus Eiern vom Huhn (ABD., ERSTEIN, H. 48, 530), von Scyllium stellare (PREGI, H. 56, 9) und von Testudo graeca (ABD., STRAUSS, H. 48, 535); bei der Hydrolyse von Elastin (Syst. No. 4837) (ABD., SCHITTENHELM, H. 41, 293), von Fibroin verschiedener Seiden (Syst. No. 4837) (ABD., RILLIET, H. 58, 340; ABD., BRAHM, H. 61, 258; ABD., SPACK, H. 62, 132; ABD., BROSSA, H. 62, 129); bei der Hydrolyse von Spinnenseiden von *Nephila madagascariensis* (E. FISCHER, H. 53, 137), von Spongin (Syst. No. 4837) (ABDERHALDEN, STRAUSS, H. 48, 53), krystallisiertem Oxyhämoglobin (Syst. No. 4840) aus Hundeblut (ABD., BAUMANN, H. 51, 402) und Pferdeblut (E. FISCHER, ABD., H. 36, 275; ABD., H. 37, 493), von Casein (Syst. No. 4845) aus Kuhmilch (HLASIWETZ, HABERMANN, A. 169, 157; KUTSCHER, H. 28, 127; E. FISCHER, H. 33, 153; ABDERHALDEN, H. 44, 23; OSBORNE, GILBERT, C. 1906 I, 1176; ABD., SCHITTENHELM, H. 47, 460), Ziegenmilch und Frauenmilch (ABD., SCH., H. 47, 460); bei der Hydrolyse von Desamidocasein (Syst. No. 4845) (SKRAUP, HOERNES, M. 27, 631), Pseudomucin (Syst. No. 4847) (OTORI, H. 43, 80), von Ovomuroid (Syst. No. 4847) (ABDERHALDEN, H. 44, 44), von Eiweiß aus Ochsenmuskeln und Fischmuskeln (OSBORNE, GILBERT, C. 1906 I, 1176). Bestimmung der Menge, in welcher die Glutaminsäure bei der Spaltung verschiedener Eiweißkörper mit verd. Schwefelsäure entsteht: KUTSCHER, H. 38, 114; vgl. indessen SKRAUP, TÜRK, M. 30, 287. — Glutaminsäure entsteht auch bei der hydrolytischen Spaltung von Eieralbumin mit Barythydrat (SCHÜTZENBERGER, A. ch. [5] 16, 382; HUGOUNEQ, MOREL, Bl. [4] 1, 164). — Bei der Zers. von Weizenprolamin (Gliadin) durch *Bacillus mesentericus vulgatus* (ABDERHALDEN, EMMERLING, H. 51, 396). Bei der Verdauung von Edestin aus Sonnenblumensamen mit Pankreassaft (ABDERHALDEN, REINOLD, H. 44, 292). Bei der Verdauung von Blutfibrin (Syst. No. 4828) mit Papayotin (EMMERLING, B. 35, 698), bei 12 Monate wärender peptischer Verdauung von Eiweiß aus Blutserum (LANGSTEIN, B. Ph. P. 1, 515).

**Darst.** Durch Spaltung der dl-Glutaminsäure (S. 493). Beim Erkalten einer heißen wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoyl-dl-glutaminsäure und 2 Mol.-Gew. Strychnin scheidet sich das neutrale Salz der Benzoyl-l-glutaminsäure ab, das durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Kalilauge und Salzsäure in die freie Benzoyl-l-glutaminsäure übergeführt wird. Befreit man die Mutterlauge vom auskrystallisierten benzoyl-l-glutaminsäuren Strychnin durch Kalilauge vom Strychnin, säuert dann an und dampft ein, so scheidet sich zunächst etwas Benzoyl-dl-glutaminsäure, später Benzoyl-d-glutaminsäure ab. Man reinigt diese durch Behandlung mit basischem Bleiacetat und Zerlegung des gut krystallisierten Bleisalzes mit  $H_2S$ . Die reinen Benzoylglutaminsäuren

werden schließlich durch Erhitzen mit 10%iger Salzsäure auf 100° gespalten (E. FISCHER, B. 32, 2469). — Man hydrolysiert Weizenprolamin (Gliadin) mit rauchender Salzsäure, kocht die Flüssigkeit mit ziemlich viel Tierkohle, leitet in das unter vermindertem Druck stark eingeeugte Filtrat HCl ein, impft mit salzsaurer Glutaminsäure und bewahrt bei 0° auf. War die Lösung zu stark eingeeugt oder sehr unrein, so erhält man nur unvollkommene und unreine Krystallisationen. In diesen Fällen dampft man zur Entfernung der Salzsäure wiederholt mit Wasser unter vermindertem Druck ein und entfärbt mit Tierkohle. Gelingt dies nicht, so wird die Lösung mit überschüssigem Cuproxyd geschüttelt, das Filtrat vom gelösten Kupfer durch  $H_2S$  befreit und die nunmehr nur noch leicht gelb gefärbte Lösung nach dem Einengen mit HCl behandelt. Das salzsaure Salz scheidet sich dann leicht und vollständig ab und wird aus Salzsäure umkrystallisiert. Ausbeute 30–37% des Ausgangsmaterials (F. HOPPE-SEYLER's Handbuch der physiologisch- u. pathologisch-chemischen Analyse, bearb. v. H. THIERFELDER, 8. Aufl. [Berlin 1909], S. 514; ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, herausgeg. von ABDERHALDEN, Bd. II [Berlin u. Wien 1910], S. 492). Zur Abscheidung aus Eiweiß-Spaltungsgemischen durch Chlorwasserstoff vgl. auch: ÉTARD, C. r. 133, 1231. — Man setzt zu 100 g Melasse-Abfallauge, die auf 66–70° Balling eingedickt ist, 10 g 96%igen Alkohol und allmählich 12,5–13,5 g konz. Schwefelsäure, fällt die Alkalisulfate durch 40–60 g Alkohol aus, filtriert nach dem Abkühlen auf 50° in der Luftleere ab und läßt entweder langsam krystallisieren oder fällt die Säure mit der 3–4-fachen Menge 96%igem Alkohol aus. Man löst sie in siedendem 50%igem Alkohol und reinigt durch Tierkohle und Umkrystallisieren; Ausbeute mindestens 7% der Abfallaugetrockensubstanz (ANDELIK, C. 1903 II, 792). — Ältere Darstellungsverfahren: RITTHAUSEN, J. pr. [1] 99, 454; 103, 233; 107, 220.

Rhombisch bisphenoidisch (VOM RATH, J. pr. [1] 107, 234; OEBBEKE, B. 17, 1725; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 407). Schmilzt bei 200° (unkorr.) (MENOZZI, APPIANI, R. A. L. [4] 7 I, 34), 202–202,5° (SCHULZE, BOSSHARD, B. 16, 314), rasch erhitzt, bei 206° (korr.) unter Zers. (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHEIDT, A. 365, 183).  $D_{20}^{25}$ : 1,538 (WALDEN, B. 29, 1700). — 1 Tl. löst sich bei 16° in 100 Tln. Wasser, bei 15° in 302 Tln. 32%igem und in 1500 Tln. 80%igem Alkohol (RITTHAUSEN, J. pr. [1] 99, 456). — Ist in wäbr. und saurer Lösung rechtsdrehend, die neutralen Salze sind linksdrehend (SCHEIBLER, B. 17, 1728). Drehungsvermögen der Glutaminsäure in wäbr. Lösung:  $[\alpha]_D^{25}$ : +10,2° (c = 2) (SCH., B. 17, 1727);  $[\alpha]_D^{25}$ : +12,5° (c = 2) (MENOZZI, APPIANI, R. A. L. [4] 7 I, 34);  $[\alpha]_D^{25}$ : +12,04° (p = 1) (ANDELIK, C. 1903 II, 1054). Drehungsvermögen in wäbr. Lösung bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Salzsäure:  $[\alpha]_D^{25}$ : +30,85° (p = 4,7; D: 1,0203) (E. F., B. 32, 2470);  $[\alpha]_D^{25}$ : +27,5° (c = 3,2) (M., A.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +20,4° (c = 4) (SCH.). Drehungsvermögen in verd. Salpetersäure:  $[\alpha]_D^{25}$ : +29,9° (c = 4) (SCH.). Für die Lösung des Calciumsalzes (2 g Glutaminsäure in 50 ccm wäbr. Lösung) ist  $[\alpha]_D^{25}$ : +4,7° (berechnet auf freie Säure) (SCH.); für die Lösung des Bariumsalzes (2 g Glutaminsäure in 50 ccm wäbr. Lösung) ist  $[\alpha]_D^{25}$ : +4,6° (berechnet auf freie Säure) (M., A.). Über die Veränderung des Drehungsvermögens durch Zusatz von Säuren und Basen vgl. ANDELIK, C. 1903 II, 1054. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 544,2 Cal. (E. FISCHER, WREDE, C. 1904 I, 1548). — Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 8, 489. Bestimmung der Konstante der sauren Dissoziation durch Diazoessigesterzersetzung:  $k_s$ :  $4,12 \times 10^{-5}$  (HOLMBERG, Ph. Ch. 62, 730). Glutaminsäure vermag in alk. Lösung  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, A. 189, 38). Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure: LEVENE, BEATTY, H. 47, 150. Salzbildung mit Farbstoffbasen: SUIDA, H. 50, 183.

Glutaminsäure zerfällt bei 150–160° in Wasser und linksdrehende Pyrrolidon-carbonsäure („Pyroglutaminsäure“) (Syst. No. 3366) (MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 373); beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 150° entstehen linksdrehende Pyrrolidoncarbonsäure und das Amid dieser Säure (M., A.). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen Bernsteinsäure,  $NH_3$  und  $CO_2$  (DAKIN, C. 1909 I, 1387). Glutaminsäure gibt bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. unterchlorigsaurem Natrium in Wasser in der Kälte eine Lösung, welche beim Erwärmen dimolekulare  $\beta$ -Aldehydopropionsäure (Bd. III, S. 667) liefert (LANGHELD, B. 42, 393, 2371; D. R. P. 226226; C. 1910 II, 1104). Glutaminsäure reduziert alkalische Kupferlösung nicht (HOFMEISTER, A. 189, 14). Wird von konz. Jodwasserstoffsäure bei 220° in Buttersäure,  $CO_2$  und  $NH_3$  zerlegt (KWISDA, M. 12, 426). Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150–160° wird die Glutaminsäure racemisiert (MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 383); neben der inaktiven Glutaminsäure entsteht Pyrrolidoncarbonsäure (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHEIDT, A. 365, 183). Auch bei der Benzoylierung in Gegenwart von Natriumdicarbonat findet teilweise Racemisierung statt (E. FISCHER, B. 32, 2465). Bindung von Kohlendioxyd durch Glutaminsäure in Gegenwart von Kalkmilch: SEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 431. — Glutaminsäure ist ein ausgezeichneter Nährstoff für Schimmelpilze (EMMERLING, B. 35, 2289). Geht bei der Zers. durch Fäulnisbazillen hauptsächlich in Buttersäure über (BRASCH, NEUBERG, Bio. Z. 13, 299; BORCHARDT, H. 59, 96); daneben entstehen Ameisensäure und Bernsteinsäure (BR., N.; BR., Bio. Z. 18, 380). Liefert bei der ammoniakalischen

Gärung in Gegenwart von Bierhefe Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und  $\text{NH}_3$  (EFFRONT, C. 1909 I, 1663). Wird durch Blumenerde oder durch das in ihr enthaltene Buttersäurebacterium in  $\text{NH}_3$  und flüchtige Fettsäuren, vor allem Buttersäure, gespalten (EFF., C. r. 148, 238). Wird durch lebende Hefe in Gegenwart von Zucker in Bernsteinsäure verwandelt (EHRlich, Bio. Z. 18, 391). Schicksal im Tierkörper: STOLTE, B. Ph. P. 5, 23. — d-Glutaminsäure schmeckt schwach sauer und hinterher fade (E. FISCHER, B. 35, 2662 Anm.).

Salze.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Wawellitartige Krystallaggregate. Geht beim Trocknen bei  $110-115^\circ$  in  $\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$  über (HABERMANN, A. 179, 250). —  $\text{NaC}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$  (bei  $120^\circ$ ). Schwer krystallisierender Sirup (HA.). —  $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaues Krystallpulver (RITTHAUSEN, J. pr. [1] 107, 238; SCHULZE, BOSSHARD, B. 16, 314). Unlöslich in siedendem Wasser (R.). —  $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Krystalle (R.). Löslich in ca. 3400 Tln. kaltem und 400 Tln. kochendem Wasser (HOFMEISTER, A. 189, 23). —  $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Amorpher Niederschlag (R.). —  $\text{AgC}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ . Graue Masse (RITTHAUSEN, J. pr. [1] 99, 460; MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 372). —  $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$  (bei  $100^\circ$ ). Sandiger Niederschlag (HA., A. 179, 250; M., A.). —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_2$  (bei  $120^\circ$ ). Krystallmasse (HA.). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_2$ . Emailartig. Löslich in Wasser (RITTHAUSEN, J. pr. [1] 99, 459; vgl. SIEGFRIED, H. 45, 255). —  $\text{BaC}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Wawellitartige Nadelgruppen (charakteristisch (HA., A. 179, 251). —  $\text{ZnC}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, die bei  $150^\circ$  wasserfrei werden. 100 ccm Wasser von Zimmertemperatur lösen 0,064 g (KUTSCHER, H. 38, 117).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$  (bei  $100^\circ$ ). Tafeln. Rhombisch bisphenoidisch (BECKE, Z. Kr. 5, 366; ARTINI, Z. Kr. 23, 172; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 409). Sehr schwer löslich in kalter konz. Salzsäure (HLASWETZ, HABERMANN, A. 169, 158). —  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N} + \text{HBr}$ . Krystalldrusen (HL., HA.). Rhombisch bisphenoidisch (DITSCHNER, A. 169, 159; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 410).

[d-Glutaminsäure]-monoäthylester  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl und Zerlegen des Hydrochlorids mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  (HABERMANN, A. 179, 254). — Schuppen (aus 50%igem Alkohol). F:  $164-165^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh.  $\text{NH}_3$  auf  $140-150^\circ$  inakt. Pyrrolidincarbonsäureamid (H.; MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 385).

[d-Glutaminsäure]-diäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Sättigen einer Suspension von 10 g d-Glutaminsäure in 75 ccm absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff, 3-stdg. Kochen nach Zusatz des doppelten Vol. Alkohols, Eindampfen im Vakuum und Zerlegen des Rückstandes mit Kaliumcarbonat (E. FISCHER, B. 34, 453). — Öl.  $\text{Kp}_{10}$ :  $139-140^\circ$ .  $\text{D}_{17}^{20}$ : 1,0737. Sehr leicht löslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+7,34^\circ$ .

[d-Glutaminsäure]-monoamid, Glutamin  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Zur Konstitution vgl. H. SCHIFF, A. 310, 42. — V. Sehr verbreitet in Pflanzen. Findet sich [neben wechselnden Mengen der l- oder dl-Verbindung? (vgl. SCHULZE, B. 39, 2933; L. V. St. 65, 241; SCHU., GODET, L. V. St. 67, 315)] im Adlerfarn (SCHULZE, L. V. St. 48, 51; H. 20, 328), in Aspidium filix mas (?) und Asplenium filix femina (?) (SCHU., L. V. St. 48, 52; H. 20, 331), in den Keimpflanzen von Picea excelsa (SCHU., H. 22, 436), in den etiolierten Keimpflanzen von Spinacia glabra (SCHU., L. V. St. 49, 442), in verdunkelten Blättern von Beta vulgaris (SCHU., L. V. St. 48, 51), in der Wurzel von Beta vulgaris (SCHU., B. 10, 85; SCHU., BOSSHARD, B. 16, 312; SCHU., L. V. St. 48, 40; SELLIER, C. 1904 I, 789), daher auch in Runkelrübenmelasse (SCHEIBLER, B. 2, 296; vgl. B. 17, 1725), in verdunkelten Blättern von Saponaria officinalis (SCHU., H. 20, 332; L. V. St. 48, 50), in den etiolierten Keimpflanzen von Spargula arvensis (SCHU., L. V. St. 49, 442), von Lepidium sativum (SCHU., L. V. St. 49, 442) und von Brassica napus L. (SCHU., L. V. St. 48, 48), in den Wurzeln von Brassica napobrassica Mill. (SCHU., L. V. St. 48, 41), in den Knollen von Brassica oleracea var. gongyloides L. (SCHU., L. V. St. 48, 41), in den Keimpflanzen von Sinapis alba (SCHU., L. V. St. 48, 48; 49, 444), in den etiolierten Keimpflanzen von Raphanus sativus var. radicola (SCHU., L. V. St. 49, 442), in den Wurzeln von Raphanus sativus var. rapiforus (SCHU., L. V. St. 48, 45), in den etiolierten Keimpflanzen von Camelina sativa (SCHU., L. V. St. 49, 442), in den Keimpflanzen von Vicia sativa (v. GORUP-BESANEZ, B. 10, 780), im Saft von Citrus aurantium Risso (SOURT, DE PLATO, C. 1908 II, 1370), in den Keimpflanzen von Ricinus communis (SCHULZE, L. V. St. 48, 47; 49, 444), in den Wurzeln von Apium graveolens (SCHU., L. V. St. 48, 44), in der Mohrrübe (SCHU., L. V. St. 48, 40), in den Knollen von Stachys Sieboldii Miq. (v. PLANTA, SCHULZE, L. V. St. 40, 278; SCHU., L. V. St. 48, 45), in der Kartoffel (SCHU., L. V. St. 59, 331), in den Keimpflanzen von Cucurbita Pepo (SCHU., L. V. St. 48, 46; SCHU., BARBIERI, J. pr. [2] 20, 391), in den etiolierten Keimpflanzen von Helianthus annuus (SCHU., L. V. St. 48, 49). Über Bildung und Verbreitung im Pflanzenreich und über die pflanzenphysiologische Bedeutung des Glutamins vgl.: SCHULZE, H. 20, 328, 334; 24, 18; B. 29, 1882; Ch. Z. 21,

625; *L. V. St.* 48, 33; 49, 442. — *B.* Bei der Zers. der Eiweißstoffe aus dem Samen von *Croton Tiglium* L. durch das darin enthaltene proteolytische Enzym (SCURTI, PARBOZZANI, *G.* 37 I, 495, 501). — *Darst.* Frischer Runkelrübensaft wird erst mit Bleiessig und dann mit möglichst neutralem Mercurinitrat gefällt; man zerlegt den Quecksilberniederschlag durch  $H_2S$ , neutralisiert die erhaltene Lösung mit Ammoniak und dampft, indem man zeitweise wenig Ammoniak zusetzt, ein (SCHULZE, BOSSHARD, *B.* 16, 312; SCHU., *L. V. St.* 65, 239).

Nadeln (aus Wasser). 1 Tl. löst sich bei  $18^\circ$  in ca. 27,7 Tln. Wasser (SCHULZE, GODET, *L. V. St.* 67, 315). Sehr wenig löslich in Alkohol (SELLIER, *C.* 1904 I, 789). Das Drehungsvermögen der aus Pflanzen dargestellten Glutamin-Präparate ist schwankend; wahrscheinlich enthalten sie neben der d-Verbindung auch die racemische oder die l-Verbindung in wechselnder Menge<sup>1)</sup> (SCHULZE, *B.* 39, 2932; *L. V. St.* 65, 237). An den reinsten Präparaten wurde beobachtet:  $[\alpha]_D^{20}$ : +5,8° bis +6,45° (in Wasser; c = 4) (SCHU.);  $[\alpha]_D^{25}$ : +6,15° (in 1%iger wäbr. Lösung) (SE., *C.* 1904 I, 789). Die Drehung wird durch neutrales Bleiacetat vermindert, durch Bleiessig, das einen sich langsam ausscheidenden Niederschlag erzeugt, in Linksdrehung verwandelt (SE., *C.* 1904 I, 789); die Drehung betrug auf Zusatz von  $\frac{1}{10}$  Vol. Bleiessig nach 8–10 Stdn.  $[\alpha]_D^{25}$ : –22,3° (SE., *Biochem. Zentralblatt* 3, 469); durch Zusatz von Essigsäure wird die Drehung wieder auf die normale Höhe gebracht (SE., *C.* 1904 I, 789). Säuren bewirken eine Steigerung der Rechtsdrehung (SCHU., BOSSHARD, *B.* 16, 390). Glutamin reagiert schwach sauer; die Acidität nimmt gegen Phenolphthalein und Rosolsäure mit steigender Temperatur zu (SE., *C.* 1904 I, 789). Glutamin entwickelt beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Natronlauge Ammoniak (SCHU., *L. V. St.* 48, 37). Während bei Destillation mit CaO im Vakuum bei  $36$ – $40^\circ$   $NH_3$  abgespalten wird, sind MgO und  $BaCO_3$  unter diesen Bedingungen ohne Wirkung (SE., *C.* 1904 I, 789; vgl. SCHU., *L. V. St.* 65, 243). Glutamin gibt mit Mercurinitrat einen flockigen Niederschlag (SCHU., BOSSHARD, *B.* 16, 312). — Nachweis von Glutamin in Pflanzensäften: SCHU., *Fr.* 22, 325. — Quantitative Bestimmung in Pflanzensäften: SCHU., *J. pr.* [2] 31, 233; *L. V. St.* 65, 237.

$Cu(C_5H_9O_3N_2)_2$ . *B.* Man sättigt eine warme wäbr. Lösung von Glutamin mit  $Cu(OH)_2$ , oder mit Kupferacetat (SCHULZE, *L. V. St.* 48, 37). Sehr schwer lösliche Krystalle. —  $Cd(C_5H_9O_3N_2)_2$ . Prismatische Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Beim Kochen der wäbr. Lösung scheidet sich Cadmiumhydroxyd ab (SCHULZE, GODET, *L. V. St.* 67, 317).

Chloracetyl-d-glutaminsäure  $C_7H_{10}O_5NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus d-Glutaminsäure, Chloracetylchlorid und n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHEIDT, *A.* 365, 186). — Nadeln oder Prismen (aus Essigester + Petroläther). F:  $143^\circ$  (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Essigester, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$ : –13,5° (in Wasser; 0,4012 g in 4,3060 g Lösung). — Gibt mit wäbr. Ammoniak Glycyl-d-glutaminsäure. — Besitzt einen stark sauren Geschmack.

[d- $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-d-glutaminsäure  $C_{11}H_{18}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus d-Glutaminsäure, d- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid und n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 40, 3710). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F:  $108^\circ$  bis  $109^\circ$  (korr.). Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und heißem Chloroform, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Dreht in wäbr. Lösung ganz schwach links.

Carboxy-d-glutaminsäure  $C_6H_9O_5N = HO_2C \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Calciumsalz entsteht aus d-Glutaminsäure und  $CO_2$  in Gegenwart von Kalkmilch (SIEGFRIED, *H.* 46, 407). —  $Ca_2(C_6H_9O_5N)_2$ .

Optisch aktive (?)  $\alpha$ -Ureido-glutarsäure, ganz oder teilweise racemisierte Carbaminy-l-glutaminsäure  $C_6H_{10}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von d-Glutaminsäure mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* 41, 2967). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol und Aceton). Schmilzt bei  $150^\circ$  (im geschlossenen Capillarrohr). Löslich in 48 Tln. Wasser von  $20^\circ$  und in ca. 80 Tln. Alkohol. —  $Ag_2C_6H_9O_5N_2$ . Nadeln. — Quecksilbersalz. Nadeln.

Glycyl-d-glutaminsäure  $C_7H_{12}O_5N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Chloracetyl-d-glutaminsäure und 25%igem wäbr. Ammoniak bei  $25^\circ$ ; wird durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit absol. Alkohol gereinigt (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHEIDT, *A.* 365, 188). — Amorph. Sintert von ca.  $165^\circ$  an und schmilzt bei  $178^\circ$  (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$ : –6,3° (in Wasser; 0,1849 g in 1,8382 g Lösung). — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  unter Bildung von d-Glutaminsäure verseift. —  $CuC_7H_{10}O_5N_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Hellblaues Pulver (aus Wasser); wird bei  $115$ – $120^\circ$  unter

<sup>1)</sup> Nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuchs geltenden Literatur-Schlussstermin [1. I. 1910] führen SCHULZE, TRIER (*B.* 45, 257) einen Teil der Schwankungen auf einen geringen Gehalt ihrer Präparate an d-Glutaminsäure zurück.

15 mm Druck wasserfrei und zersetzt sich dann gegen 213° (korr.). 1 Tl. löst sich in ca. 150 Tln. heißem Wasser (E. F., K., S., A. 365, 198).

[l-Leucyl]-d-glutaminsäure  $C_{11}H_{20}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-isocaprolyl]-d-glutaminsäure in wäbr. 25%igem Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, B. 40, 3711). Bei der partiellen Hydrolyse von Gliadin mit 70%iger Schwefelsäure (E. F., ABDERHALDEN, B. 40, 3559). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 232° (korr.) unter Zers. (E. F.; E. F., A.). Löslich in 30 Tln. heißem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in verd. Salzsäure (E. F.).  $[\alpha]_D^{25} + 10,5^\circ$  (in n-Salzsäure; 0,597 g in 7,29 g Lösung) (E. F.). — Ist durch Pankreassaft hydrolysierbar (E. F., A., H. 51, 267). Schmeckt schwach sauer und schwach abstumpfend (E. F.).

b) *Linksdrehende  $\alpha$ -Amino-glutarsäure, l-Glutaminsäure*  $C_5H_9O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. durch Spaltung der benzylierten dl-Glutaminsäure s. bei d-Glutaminsäure, S. 489. Durch Einw. von *Penicillium glaucum* auf dl-Glutaminsäure (SCHULZE, BOSSHARD, H. 10, 143; MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 378). — Gleicht ganz der d-Glutaminsäure. Schillernde Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 213° (korr.) unter Zers. (E. FISCHER, B. 32, 2468; vgl. dazu auch E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, A. 365, 183, 184). Für eine 4%ige wäbr. Lösung ist  $[\alpha]_D^{25} - 12,9^\circ$  (M., A.). Für die salzsaure Lösung ist  $[\alpha]_D^{19} - 31,1^\circ$  (1,0 g Glutaminsäure und 1,8 g HCl in 20 cem Lösung) (SCH., B.);  $[\alpha]_D^{25} - 30,05^\circ$  (0,2863 g l-Glutaminsäure und die äquimolekulare Menge HCl in 5,4078 g Lösung) (E. F.);  $[\alpha]_D^{25} - 29,52^\circ$  (1,0726 g und 0,2663 g HCl in 20 cem Lösung) (M., A.). — l-Glutaminsäure ist geschmacklos (M., A.). —  $CuC_5H_7O_4N + 3 H_2O$ . Blaues Krystallpulver (SCH., B.).

c) *Inaktive  $\alpha$ -Amino-glutarsäure, dl-Glutaminsäure*  $C_5H_9O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 5-stdg. Erhitzen von d-Glutaminsäure mit Barytwasser auf 160° (MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 383). Aus  $\alpha$ -Oximino-glutarsäure (Bd. III, S. 789) mit Zinn und Salzsäure (WOLFF, A. 260, 119). Durch Erhitzen von inaktiver Pyrrolidone-carbonsäure („Pyroglutaminsäure“) (Syst. No. 3366) oder von inaktivem Pyrrolidone-carbonsäureamid mit Salzsäure oder mit 1 Mol.-Gew. Barytwasser (M., A., G. 24 I, 383; R. A. L. [5] 3 I, 38). — *Darst.* Man erhitzt 50 g d-Glutaminsäure mit einer Lösung von 210 g krystallinischem Bariumhydroxyd in 1 Liter Wasser 9 Stdn. im Autoklaven auf 160–170° (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, A. 365, 183). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (LINCK, A. 260, 123; ARTINI, R. A. L. [4] 7 I, 40; HINTZE, A. 365, 184). Krystallisiert aus Wasser bei 37° als Racemform (E. F., K., St., A. 365, 185); unter gewissen anderen Bedingungen kann bei der Krystallisation aus Wasser Zerfall in d- und l-Säure eintreten (MENOZZI, APPIANI, R. A. L. [4] 7 I, 39; G. 24 I, 383; ARTINI, *Giornale di Mineralogia* 2, 36 [1891]; vgl. dazu: E. F., B. 32, 2451; E. F., K., St., A. 365, 186). Schmilzt unter Zers. bei 198° (WOLFF, A. 260, 122), 199° (E. F., K., St.). D: 1,4601 (H., A. 365, 184). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem; 1 Tl. löst sich in 66,7 Tln. Wasser von 20° (Wo.), in 61,09 Tln. Wasser von 13° (M., A., R. A. L. [4] 7 I, 39), in 59,5 Tln. Wasser von 19° (SCHULZE, H. 9, 256). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin (Wo.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 489. — Liefert beim Erhitzen auf 150° Pyrrolidone-carbonsäure (MENOZZI, APPIANI, G. 24 I, 384; R. A. L. [5] 3 I, 39). Bei der Einw. von *Penicillium glaucum* auf die wäbr. Lösung hinterbleibt nur l-Säure (SCHULZE, BOSSHARD, H. 10, 143; M., A., G. 24 I, 384; R. A. L. [5] 3 I, 39). Wird durch die gewöhnlichen Fäulnisreger nicht merklich anders abgebaut als d-Glutaminsäure (NEUBERG, *Bio. Z.* 18, 431). Nach Verfütterung an Kaninchen findet sich im Harn nur l-Glutaminsäure (WOHLGEMUTH, B. 38, 2065).

$CuC_5H_7O_4N + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. 1 Tl. braucht mehr als 1000 Tle. siedendes Wasser zur Lösung (WOLFF). —  $CuC_5H_7O_4N + 3 H_2O$ . Blaues Krystallpulver (SCHULZE, H. 9, 110). —  $C_5H_9O_4N + HCl$ . Tafeln. Rhombisch (LINCK, A. 260, 121). F: 193° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser; schwer in kalter konz. Salzsäure (WOLFF, A. 260, 120).

dl-Glutaminsäure-monoäthylester  $C_7H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dl-Glutaminsäure durch Alkohol und Chlorwasserstoff (MENOZZI, APPIANI, R. A. L. [5] 3 I, 39; G. 24 I, 384). — Gleicht dem Ester der d-Säure (S. 491). F: gegen 185°.

Chloracetyl-dl-glutaminsäure  $C_7H_{10}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus inaktiver Glutaminsäure, Chloracetylchlorid und n-Natronlauge (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, A. 365, 196). — Krystalle. Beginnt gegen 120° zu sintern und schmilzt

bis 123° vollständig; bräunt und zersetzt sich etwa 40° oberhalb des Schmelzpunktes. Gleich in der Löslichkeit der aktiven Verbindung (S. 492).

**Chloracetyl-dl-glutamyl-diglycin**  $C_{11}H_{16}O_7N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem entsprechenden Diäthylester (s. u.) und n-Natronlauge (E. F., Kr., St., A. 365, 193, 199). — Nadelchen (aus Wasser + Aceton). Schmilzt gegen 173° (korr.) unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton, Äther und Petroläther. Die wäbr. Lösung reagiert und schmeckt sauer. — Gibt mit Ammoniak Glycylglutamylglycin.

**Chloracetyl-dl-glutamyl-bis-glycinäthylester**  $C_{15}H_{24}O_7N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man führt Chloracetyl-d-glutaminsäure oder Chloracetyl-dl-glutaminsäure und Acetylchlorid mit  $PCl_5$  in das Dichlorid über und setzt dieses in Äther mit Glycinester um (E. F., Kr., St., A. 365, 191, 199). — Nadelchen (aus absol. Äther). Sintert bei 140°, ist bei 146° (korr.) geschmolzen. Leicht löslich in Chloroform, weniger löslich in heißem Essigester und heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. Besitzt einen bitteren Geschmack.

**Ganz oder teilweise racemisierte  $\alpha$ -Ureido-glutarsäure**  $C_6H_{10}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. S. 492.

**Inakt.  $\alpha,\alpha'$ -Imino-propionsäure-glutarsäure**  $C_8H_{13}O_5N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man bringt salzsauren Glutaminsäurediäthylester mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid in wäbr.-äther. Lösung zur Reaktion und verseift das entstandene Nitril mit Salzsäure (STADNIKOW, B. 40, 1018; *Ж.* 39, 447; C. 1907 II, 1156). — Leimähnliche Masse, die beim Behandeln mit Aceton erstarrt. —  $Cu_3(C_8H_{10}O_5N)_2 + 3 H_2O$ . Blaugrüne Krystalle.

**Glycyl-dl-glutaminsäure**  $C_7H_{13}O_5N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Chloracetyl-dl-glutaminsäure mit wäbr. 25%igem Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHEIDT, A. 365, 197). — Undeutlich krystallinisch; hygroskopisch. —  $Cu_3C_7H_{10}O_5N_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Blaue Prismen oder Tafelchen (aus Wasser). Wird bei 115° bis 120° unter 12–15 mm Druck wasserfrei. Zersetzt sich gegen 223° (korr.). Löslich in 40–50 Tln. heißem Wasser.

**Glycyl-dl-glutamyl-diglycin**  $C_{11}H_{16}O_7N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Chloracetyl-dl-glutamyl-diglycin und 5 Tln. wäbr. 25%igem Ammoniak bei 25° (E. F., Kr., St., A. 365, 195). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich bei etwa 220° und zersetzt sich gegen 248° (korr.). Fast unlöslich in absol. Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser. Reagiert sauer. Wird weder durch Ammoniumsulfat noch durch Phosphorwolframsäure gefällt. — Ist fast geschmacklos. Zeigt schwache Biuretreaktion.

**2. Aminoderivat der Methylbutandisäure**  $C_5H_8O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-2-methyl-butandisäuren,  $\beta$ -Amino-propan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren,  $\beta$ -Amino-brenzweinsäuren, C-Methyl-asparaginsäuren, Homoasparaginsäuren**  $C_5H_8O_4N = HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) **Aktive C-Methyl-asparaginsäuren, aktive Homoasparaginsäuren**  $C_5H_8O_4N = HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Vgl. darüber unten im Artikel dl-Homoasparaginsäure.

b) **dl-C-Methyl-asparaginsäure, dl-Homoasparaginsäure**  $C_5H_8O_4N = HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen der Diäthylester von Citraconsäure, Mesaconsäure oder Itaconsäure mit alkohol. Ammoniak auf 105° und Verseifung der Reaktionsprodukte (dl-Homoasparaginsäure-monoamid, -diamid und -imid) mit kochendem Barytwasser (KÖRNER, MENOZZI, R. A. L. [5] 2 II, 369, 370, 371; B. 27 Ref., 121). Durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit alkoh. Ammoniak auf 110° und Verseifung des entstandenen Homoasparaginsäure-monoamids mit kochender verd. Salzsäure (PIUTTI, G. 26 II, 148, 155; B. 31, 2039, 2044). — Nach PIUTTI krystallisiert dl-Homoasparaginsäure aus Wasser mit 1  $H_2O$ , das erst bei 180° vollständig abgegeben wird, schmilzt wasserhaltig unter Zers. bei 232–234°, ist löslich in heißem verd. Alkohol, sehr wenig löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und hat süß-säuerlichen Geschmack. Nach KÖRNER, MENOZZI scheidet sich aus der inakt. wäbr. Lösung ein Gemenge gleicher Teile von rechten und linken rhombisch-bisphenoidischen (ARTINI, R. A. L. [5] 2 II, 372; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 415) Krystallen aus, das mechanisch durch Auslesen getrennt werden kann und zu entgegengesetzt optisch aktiven Homoasparaginsäuren führt. Das Antipodengemisch krystallisiert nach KÖRNER, MENOZZI

mit 1 H<sub>2</sub>O, wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 166,5–167°; es ist ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser. — Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Homoasparaginsäure entsteht dl- $\alpha$ -Methyl-äpfelsäure (dl-Citramalsäure) (P.). — CuC<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N + 4 H<sub>2</sub>O. Blaue Blättchen. Rhombisch (SCACCHI, G. 28 II, 157; B. 31, 2045). Wird bei 140° wasserfrei, zersetzt sich oberhalb 150° (P.).

dl-Homoasparaginsäure-monoamid, dl-C-Methyl-asparagin, dl-Homoasparagin C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = HO<sub>2</sub>C·C(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>N·CO·C(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Zur Konstitution vgl. H. SCHIFF, A. 310, 39. — B. In geringer Menge aus Citraconsäurediäthylester (neben dl-Homoasparaginsäure-diamid) oder aus Mesaconsäurediäthylester (neben dl-Homoasparaginsäure-imid) und alkoh. Ammoniak bei 105° (KÖRNER, MENOZZI, R. A. L. [5] 2 II, 370, 373; B. 27 Ref., 122). Entsteht aus Citraconsäureanhydrid und alkoh. Ammoniak bei 110° (PIUTTI, G. 28 II, 148, 151; B. 31, 2039, 2041). — Krystallisiert aus Wasser mit 2 H<sub>2</sub>O rhombisch bipyramidal (ARTINI, R. A. L. [5] 2 II, 370; SCACCHI, G. 28 II, 152; B. 31, 2042; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 416) in Tafeln, die an der Luft verwittern und über Schwefelsäure (K., M.) oder bei 105° (P.) wasserfrei werden. Krystallisiert aus Alkohol oder Wasser + Alkohol wasserfrei (P.). Schmilzt unter Zers. zwischen 254–256° (P.). Die wäßr. Lösung reagiert sehr schwach sauer (K., M.; P.; H. SCH.). Sie schmeckt süßlich (K., M.; P.). — Gibt mit Alkali und wenig Kupfersalz blauviolette Färbung (H. SCH.; vgl. E. FISCHER, B. 35, 1105). — Cu(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Blaue Blätter (aus Wasser). Monoklin prismatisch (SCACCHI; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 417). Wird bei 130–135° wasserfrei; schwer löslich in kaltem Wasser (K., M.), ziemlich leicht in heißem Wasser (K., M.; P.).

dl-Homoasparaginsäure-diamid C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·C(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>. B. Neben etwas dl-Homoasparaginsäure-monoamid aus Citraconsäurediäthylester und alkoh. Ammoniak bei 105° (KÖRNER, MENOZZI, R. A. L. [5] 2 II, 369; B. 27 Ref., 122). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 175°.

Monomethylen-dl-homoasparagin C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·C(CH<sub>3</sub>)(N·CH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H oder HO<sub>2</sub>C·C(CH<sub>3</sub>)(N·CH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>. B. Aus dl-Homoasparagin und Formaldehyd (H. SCHIFF, A. 310, 39). — Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Cu(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Wasserhaltige Nadeln.

### 3. Aminoderivate der 2-Methylsäure-butansäure-(1) C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

2-Amino-2-methylsäure-butansäure-(1),  $\alpha$ -Amino-propan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Amino-äthylmalonsäure C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·C(NH<sub>2</sub>)(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Bei der Einw. von methylalkoh. Ammoniak auf  $\alpha$ -Brom-äthylmalonsäure (Bd. II, S. 646) (LUTZ, B. 35, 2553). — Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O. F: 122° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen auf 125° entsteht  $\alpha$ -Amino-buttersäure. — AgC<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N.

N-Carbäthoxyderivat des Diäthylesters der 4.4.4-Trichlor-3-amino-2-methylsäure-butansäure,  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -[carbäthoxy-amino]-propan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester,  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -[carbäthoxy-amino]-äthylmalonsäure-diäthylester C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>NCl<sub>3</sub> = CCl<sub>3</sub>·CH(NH·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Trichloräthylidenurethan CCl<sub>3</sub>·CH·N·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Bd. III, S. 25), Malonsäurediäthylester und Kaliumäthylat in absol. Äther; man behandelt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (DIELS, SEIB, B. 42, 4068). — Schwach gelbes Öl von aromatischem Geruch. Kp<sub>12</sub>: 198–199°. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 95–100°  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -amino-buttersäure.

### 4. Aminoderivate der Dicarbonsäuren C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.

1. Aminoderivate der Hexandisäure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = HO<sub>2</sub>C·[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H.

2-Amino-hexandisäure,  $\alpha$ -Amino-butan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Amino-adipinsäure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N = HO<sub>2</sub>C·CH(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Man behandelt die Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>< $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ >N·C(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN erst mit Natronlauge und dann mit konz. Salzsäure (SÖRENSEN, C. 1903 II, 34). Durch Reduktion von  $\alpha$ -Oximino-adipinsäure mit Zinn u. Salzsäure (DIECKMANN, B. 38, 1656). Durch Kochen der Piperidoncarbonsäure HN< $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{smallmatrix}$ >CH<sub>2</sub> mit Ätzalkalien oder mit konz. Salzsäure (D.). — Scheidet sich aus Wasser oberhalb 20° wasserfrei, unterhalb 0° mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O aus (S.). Die wasserfreie Säure bildet Lamellen vom Schmelzpunkt 204–206° (korr.) (S.), 205–206°



(unter Aufschäumen) (D.); sie ist löslich in 450 Tln. Wasser bei 19–20°, schwer löslich in Alkohol und Äther (S.); das Monohydrat bildet Nadeln und schmilzt einige Grade unterhalb 204°; es löst sich in 240 Tln. Wasser bei 19–20° (S.). —  $\alpha$ -Amino-adipinsäure liefert beim Schmelzen Piperidoncarbonsäure (D.). — Die wäbr. Lösung wird durch  $FeCl_3$  rotbraun gefärbt (D.). —  $CuC_6H_8O_4N + 2H_2O$ . Tiefblaue Krystalle. Verliert im Vakuum, rascher bei 135°  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ , während der Rest bei 150° entweicht (D.). — Hydrochlorid. Wawellit-artige Krystalle. Zerfließlich in Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in konz. Salzsäure.

**2.5-Diamino-hexandisäure,  $\alpha,\delta$ -Diamino-butan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-adipinsäure**  $C_6H_{12}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man erwärmt 59,6 g krystallisierte wasserhaltige  $\alpha,\alpha'$ -Diphtalimido- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure

$[C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 -]_2$  unter 40 mm Druck 24 Stdn. auf 105°, erhitzt das so erhaltene Pulver 1 Stde. auf dem Wasserbade mit 2 Liter  $\frac{4}{10}$ -n-Barytwasser und dampft dann mit 100 ccm konz. Salzsäure ein (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* 56, 289; *C.* 1908 II, 682). — Prismatische Krystalle. Zersetzt sich allmählich bei 275° (MAQUENNESCHER Block). In den üblichen neutralen Lösungsmitteln unlöslich; in ganz schwacher Schwefelsäure und Salzsäure wenig löslich, in 5-n-Säure leicht löslich; sehr schwer löslich in Ammoniakwasser, leicht in Natronlauge. Salzsäure, einigermaßen starke Lösungen werden von Phosphorwolframsäure sogleich gefällt.

**3.4-Diamino-hexandisäure,  $\beta,\gamma$ -Diamino-butan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\beta,\beta'$ -Diamino-adipinsäure**  $C_6H_{12}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen ihres Dilactams (Syst. No. 3588), das aus  $\beta,\gamma$ -Diamino-butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure durch Erhitzen auf 180° (W. TRAUBE, *B.* 35, 4124) oder aus Muconsäure oder Muconsäurediamid durch Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 135–140° bzw. 150° entsteht (KÖHL, *B.* 36, 173), mit Barytwasser. — Würfelförmige Krystalle mit  $2H_2O$  (aus Wasser) (T.); enthält vakuumtrocken  $1H_2O$ , das bei 100° entweicht (K.). Zersetzt sich bei 265–280° (K.). Schwer löslich in kaltem Wasser (K.; T.), leichter in warmem Wasser (T.); leicht löslich in Säuren (T.). — Geht bei 150° langsam in das Dilactam über (K.). —  $C_6H_{12}O_4N_2 + 2HCl$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser (T.; K.). — Chloroplatinat. Hellgelbe Prismen (T.).

**2. Aminoderivat der 2-Methyl-pentandisäure**  $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2.4-Diamino-2-methyl-pentandisäure,  $\alpha,\gamma$ -Diamino-butan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diamino- $\alpha$ -methyl-glutarsäure, „Dilanin“**  $C_6H_{12}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Hydropyruvinureid  $OC \begin{smallmatrix} \diagup NH \cdot C(CH_3) - CH_2 - CH \cdot NH \\ \diagdown NH \cdot CO \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 4171) wird 2 Stdn. mit rauchender Salzsäure auf 165° erhitzt (GABRIEL, *A.* 348, 71). — Sechseckige Blätter oder Nadeln (aus Wasser). F: 248–249° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Stehen mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung ein Reaktionsprodukt, das beim Eindampfen mit Salzsäure Hydropyruvinureid liefert. — Hydrochlorid. Krystalle. In Wasser leicht löslich. — Chloroplatinat. Krystalle. In Wasser leicht löslich.

**3. Aminoderivat der 2-Methylsäure-pentansäure-(1)**  $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**$\delta$ -Dimethylamino-propylmalonsäure-diäthylester-brommethylat, Trimethyl-[ $\delta,\delta$ -dicarboxäthoxy-butyl]-ammoniumbromid**  $C_{13}H_{28}O_4NBr = (CH_3)_3NBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Einleiten von Trimethylamin in gekühlten [ $\gamma$ -Brom-propyl]-malonsäure-diäthylester (Bd. II, S. 658) (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 37, 1855). — Krystallmasse. Unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130° entsteht das Brommethylat der  $\delta$ -Dimethylamino-valeriansäure.

**4. Aminoderivat der 3-Methylsäure-pentansäure**  $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-3-methylsäure-pentansäure-(1),  $\alpha$ -Amino-butan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure,  $\alpha'$ -Amino- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäure**  $C_6H_{10}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Behandlung der niedrig schmelzenden  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 661) mit methylalkoholischem Ammoniak und Zersetzen des gebildeten Ammoniumsalzes mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure; Ausbeute 67% der Theorie (LUTZ, *B.* 35, 4373). — Prismatische Nadelchen mit  $1H_2O$  (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Vakuum über  $H_2SO_4$  oder  $P_2O_5$  bei 55–65°. Schmilzt wasserhaltig bei 110–112°, wasserfrei bei

132°. Elektrische Leitfähigkeit: L. — Die wasserhaltige Säure verwandelt sich beim schnellen Erhitzen auf 95–100° in einen nicht krystallisierbaren Sirup von gleicher Zusammensetzung wie die wasserfreie Säure, aber von anderen Eigenschaften. Bleibt beim Kochen mit Barytwasser unverändert. —  $AgC_6H_{10}O_4N$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

5. *Aminoderivat der 2.3-Dimethyl-butandisäure*  $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

2-Amino-2.3-dimethyl-butandisäure,  $\beta$ -Amino-butan- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ '-dimethyl-bernsteinsäure  $C_6H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Dimethylmaleinsäurediäthylester bei 105°, neben  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ '-dimethyl-bernsteinsäure-imid (Syst. No. 3427) und anderen Produkten (MOLINARI, B. 33, 1412, 1414). Beim Umkrystallisieren von  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ '-dimethyl-bernsteinsäure-imid aus wäbr. Alkohol (M.). Das Anhydrid (Syst. No. 2643) entsteht durch Verseifung von  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ '-dimethyl-bernsteinsäure-imid mit Barytwasser, Entfernung des Bariums durch Schwefelsäure und Eindampfen zum Sirup; man kocht es mit Wasser (M.). — Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 330°. Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Salzsäure.

Verbindung  $C_{12}H_{20}O_7N_2 = [HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CO]_2O$  (?). —  $BaC_{12}H_{20}O_7N_2$ . B. Durch Einw. der äquivalenten Menge Barytwasser auf  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ '-dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid (MOLINARI, B. 33, 1414). — Krystallmasse. Zersetzt sich bei 140°.

## 5. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_7H_{12}O_4$ .

1. *Aminoderivate der Heptandisäure*  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-heptandisäure,  $\alpha$ -Amino-pentan- $\alpha$ , $\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Amino-pimelinsäure  $C_7H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha$ -Oximinopimelinsäure mit Zinn und Salzsäure (DIECKMANN, B. 38, 1660). — Blättchen (aus Wasser). F: 225° (Zers.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther. — Verliert bei ca. 240° annähernd 1 Mol. Wasser. —  $FeCl_3$  färbt die wäbr. Lösung rotbraun. —  $CuC_7H_{11}O_4N + \frac{1}{2}H_2O$ . Blaues Krystallpulver. Wird im Vakuum wasserfrei. Sehr schwer löslich in Wasser.

2.6-Diamino-heptandisäure,  $\alpha$ , $\epsilon$ -Diamino-pentan- $\alpha$ , $\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ , $\alpha'$ -Diaminopimelinsäure  $C_7H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B.  $\alpha$ , $\alpha'$ -Diphthalimido- $\alpha$ , $\alpha'$ -dicarboxy-pimelinsäure-tetraäthylester  $[C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2]_2 \cdot CH_2$  wird in wäbr. Alkohol mit  $Ba(OH)_2$  auf dem Wasserbad einige Stunden erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure eingedampft (SÖRENSEN, ANDERSEN, H. 56, 283; C. 1908 II, 683). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt nicht bei 300° (MAQUENNESscher Block). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser; fällt aus dieser Lösung auch beim Abkühlen nicht aus. Unlöslich in den anderen üblichen neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Schon schwache Lösungen der Säure werden durch Phosphorwolframsäure gefällt.

2. *Aminoderivat der 3-Methyl-hexandisäure*  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

5-Amino-3-methyl-hexandisäure,  $\delta$ -Amino- $\beta$ -methyl-butan- $\alpha$ , $\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha'$ -Amino- $\beta$ -methyl-adipinsäure  $C_7H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha'$ -Oximinopimelinsäure mit Zinn und Salzsäure (DIECKMANN, B. 38, 1658). Durch Kochen von Methylpiperidoncarbonsäure  $HN \langle \begin{smallmatrix} CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle CH_2 \cdot CH_3$  mit Ätzalkalien oder konz. Salzsäure (D.). — Anhydriert sich äußerst leicht zu Methylpiperidoncarbonsäure. —  $CuC_7H_{11}O_4N + 2H_2O$ . Blauer krystallinischer Niederschlag. Wird im Vakuum wasserfrei. Löslich in ca. 1100 Tln. siedendem Wasser.

## 6. Aminoderivat der Octandisäure $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ .

2.7-Diamino-octandisäure,  $\alpha$ , $\zeta$ -Diamino-hexan- $\alpha$ , $\zeta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ , $\alpha'$ -Diaminokorksäure  $C_8H_{16}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dibromkorksäure durch Erhitzen mit 25%igem Ammoniak und Ammoniumcarbonat auf 120° (NEUBERG, NEIMANN, H. 45, 99). — Nadelchen (aus Ammoniak). Zersetzt sich über 300°

unter Nebelbildung. Löslich in Alkalien und Säuren. — Liefert bei der trocknen Destillation 1,6-Diamino-hexan. Nimmt aus Porzellengefäßen leicht Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd auf. Gibt mit Phosphorwolframsäure einen im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Schmeckt fade. —  $CuC_6H_{14}O_4N_2$ . Blaßblaue Krystalle. Unlöslich in Wasser. —  $Ag_2C_6H_{14}O_4N_2$ . Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. —  $C_6H_{14}O_4N_2 + 2HCl$ . Krystalle.

## 7. Aminoderivat der Nonandisäure $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ .

**2,8-Diamino-nonandisäure,  $\alpha, \gamma$ -Diamino-heptan- $\alpha, \gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha, \alpha'$ -Diamino-azelainsäure**  $C_9H_{16}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhitzt 30 g  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-azelainsäure mit der gleichen Menge gepulvertem Ammoniumcarbonat und der 20-fachen Menge konz. Ammoniak 6 Stdn. im Autoklaven auf  $120^\circ$  (NEUBERG, *Bio. Z.* 1, 290; *C.* 1906 II, 765). — Mikrokrystallinisches Pulver. Schmilzt noch nicht bei  $330^\circ$ . — Schmeckt nicht süß. —  $CuC_9H_{16}O_4N_2$ . Sehr wenig löslich in Wasser. —  $Ag_2C_9H_{16}O_4N_2$ . Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

**Diäthylester**  $C_{13}H_{26}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure durch Alkohol und Chlorwasserstoff; man zerlegt das Hydrochlorid des Esters in konz. wäßr. Lösung durch festes Kali (NEUBERG, *Bio. Z.* 1, 292; *C.* 1906 II, 765). — Alkal. reagierendes Öl. —  $C_{13}H_{26}O_4N_2 + 2HCl$ .

## 8. Aminoderivat der Decandisäure $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ .

**2,9-Diamino-decandisäure,  $\alpha, \beta$ -Diamino-octan- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure,  $\alpha, \alpha'$ -Diamino-sebacinsäure**  $C_{10}H_{18}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-sebacinsäure, 25% igem Ammoniak und Ammoniumcarbonat bei  $120^\circ$  (NEUBERG, NEIMANN, *H.* 45, 104). — Schuppen. Zersetzt sich oberhalb  $300^\circ$ . Schwer löslich in Wasser; löslich in Alkalien und Säuren (NEU., NEI., *H.* 45, 104, 105). — Gibt bei der trocknen Destillation 1,8-Diamino-octan (NEU., NEI., *H.* 45, 116). Bei Behandlung mit salpetriger Säure entsteht  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy-sebacinsäure (NEU., NEI., *H.* 45, 106). — Schmeckt fade (NEU., NEI., *H.* 45, 105). —  $CuC_{10}H_{18}O_4N_2$ . Himmelblaue Nadeln. Unlöslich in Wasser (NEU., NEI., *H.* 45, 105). —  $Ag_2C_{10}H_{18}O_4N_2$ . Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (NEU., NEI., *H.* 45, 105).

**Diäthylester**  $C_{14}H_{28}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (NEUBERG, NEIMANN, *H.* 45, 107). — Stark basische Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch.  $Kp_{10}$ :  $240^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Äther, löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin. —  $C_{14}H_{28}O_4N_2 + 2HCl$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

## b) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

### 1. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_4H_4O_4$ .

#### 1. *Aminoderivate der Butendisäuren* $C_4H_4O_4 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

**Aminobutendisäuren,  $\alpha$ -Amino-äthylen- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäuren (Aminofumarsäure und Aminomaleinsäure)**  $C_4H_4O_4N = HO_2C \cdot CH : C(NH_2) \cdot CO_2H$  bzw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit Iminobernsteinsäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CO_2H$  bzw. deren Estern usw., Bd. III, S. 784 ff.

**Diäthylaminobutendisäurediäthylester,  $\alpha$ -Diäthylamino-äthylen- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure-diäthylester (Diäthylaminomaleinsäurediäthylester oder Diäthylaminofumarsäurediäthylester)**  $C_{12}H_{20}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C[N(C_2H_5)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Äquivalente Mengen Diäthylamin und Acetyldicarbonsäurediäthylester werden in äther. Lösung vereinigt (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 75, 957). — Gelbliches Öl.  $Kp_{10}$ :  $180^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,052.

#### 2. *Aminoderivate der Methylsäure-propensäure* $C_4H_4O_4 = CH_3 \cdot C(CO_2H)_2$ .

**Amino-methylsäure-propensäure,  $\beta$ -Amino-äthylen- $\alpha, \alpha$ -dicarbonsäure, Amino-methylen-malonsäure**  $C_4H_4O_4N = H_2N \cdot CH : C(CO_2H)_2$  bzw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit Iminomethyl-malonsäure  $HN : CH \cdot CH(CO_2H)_2$  bzw. deren Estern usw., Bd. III, S. 787 u. 788.

**$\beta$ -Methylamino-äthylen- $\alpha, \alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester, Methylaminomethylen-malonsäure-diäthylester**  $C_6H_{12}O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Methylimino-äthan- $\alpha, \alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester  $CH_3 \cdot N : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , S. 81.

**$\beta$ -Diäthylamino-äthylen- $\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester**, Diäthylaminomethylen-malonsäure-diäthylester  $C_{12}H_{21}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen des Diäthylaminsalzes des  $\alpha, \gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters mit Diäthylamin auf  $100^\circ$ , neben Malonsäurediäthylester (RUHEMANN, HEMMY, B. 30, 2025). — Gelbes Öl.  $Kp_{11}$ :  $188^\circ$ .  $D_{20}^{25}$ : 1,0435. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch  $FeCl_3$  violett gefärbt. Riecht ätherisch.

**Äthylen-bis-[aminomethylen-malonsäure-diäthylester]**  $C_{12}H_{20}O_8N_2 = [-CH_2 \cdot NH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$  s. S. 255.

## 2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_5H_8O_4$ .

### 1. Aminoderivate der Pentendisäure $C_5H_8O_4 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -Amino-glutaconsäure-diäthylester**  $C_9H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino-glutarsäure-diäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 793.

**$\beta$ -Isobutylamino-glutaconsäure-diäthylester**  $C_{13}H_{23}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C[NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Isobutylimino-glutarsäure-diäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , S. 171.

### 2. Aminoderivate der 2-Methylsäure-buten-(2)-säure-(1) $C_5H_8O_4 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**[ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-malonsäure-äthylester-methylamid**  $C_8H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit [ $\alpha$ -Imino-äthyl]-malonsäure-äthylester-methylamid  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , S. 81.

**[ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-malonsäure-alkylester-nitrile**,  **$\beta$ -Amino- $\alpha$ -cyan-crotonsäure-alkylester**  $CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot R$  sind desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan-buttersäure-alkylestern  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot R$ , Bd. III, S. 796, 798.

**[ $\alpha$ -Methylamino-äthyliden]-malonsäure-methylester-nitril**,  **$\beta$ -Methylamino- $\alpha$ -cyan-crotonsäure-methylester**  $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_3) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Methylimino- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester  $CH_3 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , S. 81.

**[ $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-äthyliden]-malonsäure-äthylester-nitril**,  **$\gamma$ -Chlor- $\beta$ -amino- $\alpha$ -cyan-crotonsäure-äthylester**  $C_7H_9O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -imino- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester  $CH_2Cl \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 799.

**[ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-thiomalonsäure-äthylester-methylamid**  $C_8H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit [ $\alpha$ -Imino-äthyl]-thiomalonsäure-äthylester-methylamid  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , S. 81.

## 3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$ .

### 1. Aminoderivat der 2-Methylsäure-penten-(2)-säure-(1) $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**[ $\alpha$ -Amino-propyliden]-malonsäure-äthylester-nitril**  $C_8H_{13}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan-n-valeriansäure-äthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 800.

### 2. Aminoderivat der 3-Methylsäure-penten-(2)-säure-(5) $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**[ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit [ $\alpha$ -Imino-äthyl]-bernsteinsäure-diäthylester  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 802, Z. 9 v. u.

## 4. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$ .

### 1. Aminoderivate der Hepten-(2 oder 3)-disäure $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**6-Amino-hepten-(3)-disäure**  $C_7H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH_2$  oder **5-Amino-hepten-(2)-disäure**  $C_7H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH_2$  oder **6-Amino-hepten-(2)-disäure**  $C_7H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH_2$ . Als Derivate hiervon sind nach WILLSTÄTTER, B. 31, 1536 die des-Methyltropinsäuren (vgl. BAAYER, W., A. 317, 268) (in der Literatur „Methyltropinsäuren“ genannt)  $C_8H_{13}O_4N = C_6H_7(CO_2H)_2N(CH_3)_2$  bzw. ihre Ester usw. erkannt worden.

Im folgenden wird, entsprechend der Original-Literatur, die von der 6-Amino-hepten-(3)-disäure  $C_7H_{14}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH_2$  abgeleitete Formel bevorzugt.

**Akt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-jodmethylat**  $C_{11}H_{22}O_4NI = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_3I$ . B. Aus d-Tropinsäure-dimethylester-jodmethylat (Syst. No. 3274) durch Spaltung mit Alkali und Methylieren des Spaltungsprodukts (WILLSTÄTTER, B. 28, 3286). — Krystalle (aus Alkohol + absol. Äther). F: 121–122°. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Trimethylamin und Piperylendicarbonsäure (Bd. II, S. 805).

**Inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester**  $C_{11}H_{20}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_3$ . B. Beim Erwärmen von inakt. Tropinsäure-dimethylester-jodmethylat  $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(CH_3)_3I \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (Syst. No. 3274) mit  $K_2CO_3$ -Lösung

(WILLSTÄTTER, B. 28, 3282). — Öl. Siedet nicht unzersetzt bei 280° (korr.). Mischbar mit Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit KOH auf 245° Dimethylamin, Adipinsäure, Ameisensäure und wenig Essigsäure (W., B. 28, 3283; vgl. W., B. 31, 1541). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2 C_{11}H_{20}O_4N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangerote Prismen (aus Wasser); Spieße (aus konz. Salzsäure). F: 147–148°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

**Inakt. des-Methyltropinsäure-monomethylester-chlormethylat**  $C_{11}H_{20}O_4NCl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(CH_3)_3Cl$  oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_3Cl$ . B. Das Chloraurat erhält man, wenn man inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-jodmethylat (s. u.) mit  $Ag_2O$  behandelt und die filtrierte Flüssigkeit mit Goldchlorid fällt (W., B. 28, 3286). —  $C_{11}H_{20}O_4N \cdot Cl + AuCl_3$ . Schwefelgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Erweicht gegen 100°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

**Inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-chlormethylat**  $C_{11}H_{22}O_4NCl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_3Cl$ . B. Das Chloraurat entsteht durch Zusatz von Goldchlorid zu der mit  $AgCl$  behandelten Lösung des inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-jodmethylats (s. u.) (W., B. 28, 3286). —  $C_{11}H_{22}O_4N \cdot Cl + AuCl_3$ . Goldgelbe Prismen (aus sehr verd. Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem sehr verdünnten Alkohol.

**Inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-jodmethylat**  $C_{12}H_{22}O_4NI = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_3I$ . B. Aus inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester und Methyljodid in Äther (W., B. 28, 3285). — Hygroskopische blumenkohl-ähnliche Würzchen (aus Alkohol + absol. Äther). Krystallisiert aus Methylalkohol mit  $\frac{1}{2}H_2O$ . F: 131–132°. Sehr leicht löslich in Wasser, Aceton, Methylalkohol und Äthylalkohol, sehr schwer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Trimethylamin und Piperylendicarbonsäure (Bd. II, S. 805).

**Inakt. des-Methyltropinsäure-dipropylester-jodmethylat**  $C_{16}H_{30}O_4NI = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_3I$ . B. Man behandelt den aus inakt. Tropinsäure-dipropylester-jodmethylat und  $K_2CO_3$ -Lösung entstehenden inakt. des-Methyltropinsäure-dipropylester in Äther mit Methyljodid (W., B. 28, 3291). — Prismen und Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 116–117°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. — Beim Kochen mit konz. Natronlauge entstehen Trimethylamin und Piperylendicarbonsäure.

2. **Aminoderivat der 2-Methylsäure-hexen-(2)-säure-(1)**  $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**$\beta$ -Amino- $\gamma$ -äthyl- $\alpha$ -cyan-crotonsäure-äthylester**  $C_9H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan-n-capronsäure-äthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 807.

3. **Aminoderivat der 3-Methylsäure-hexen-(3 oder 4)-säure-(6)**  $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -Amino- $\gamma$  oder  $\alpha$ -äthyl-glutaconsäure-monoäthylester**  $C_9H_{16}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH : C(NH_2) \cdot CH \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -äthyl-glutarsäure-monoäthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C : (NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , Bd. III, S. 808.

5. **Aminoderivate der Octen-(2 oder 3)-disäure**  $C_8H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ .

Dimethylester einer Dimethylamino-octendisäure, Dimethylgranatensäure-dimethylester  $C_{12}H_{24}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$  oder

$\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . B. Bei der Zers. des Methylgranatsäuredimethylesterjodmethylats  $\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{I} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 3274) durch Alkalicarbonat in wäbr. Lösung (PICCINI, G. 29 II, 109). — Farbloses Öl. Löslich in verd. Säuren. Liefert keine charakteristischen Salze.

**Dimethylgranatsäuredimethylester-jodmethylat**  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NI} = \text{C}_6\text{H}_9(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{I}$ . B. Aus Dimethylgranatsäuredimethylester und Methyljodid (P. G. 29 II, 110). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 143—144°. — Siedende konz. Natronlauge spaltet in Trimethylamin und „Homopiperilylencarbonsäure“ (Bd. II, S. 806).

### c) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_4$ .

**1. Aminoderivate der 2-Methylsäure-pentadien-(1.3)-säure-(5)**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(:\text{CH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

$\alpha$ -[Amino-methylen]-glutaconsäure-dimethylester  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(:\text{CH} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -[Iminomethyl]-glutaconsäure-dimethylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH} : \text{NH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Bd. III, S. 826.

$\alpha$ -[Methylamino-methylen]-glutaconsäure-dimethylester  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(:\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -[Methylimino-methyl]-glutaconsäure-dimethylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ , S. 81.

**2. Aminoderivat des 3.6-Dimethylsäure-octadiens-(2.6)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ .

$\alpha\alpha'$ -Bis-[ $\alpha$ -amino-äthyliden]-adipinsäure-diäthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$  ist desmotrop mit  $\alpha\alpha'$ -Bis-[ $\alpha$ -imino-äthyl]-adipinsäure-diäthylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{CH}_3$ , Bd. III, S. 846.

## 3. Aminoderivate der Tricarbonsäuren.

### a) Aminoderivate der Tricarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_6$ .

**1. Aminoderivat der Methylsäure-butandisäure**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

**3-Amino-2-methylsäure-butanamid-(4)-säure**,  $\beta$ -Amino-äthan- $\alpha\alpha\beta$ -tricarbonsäure-monoamid,  $\alpha'$ -Amino- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure-monoamid, „Asparagincarbonsäuremonoamid“  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Man reduziert „Dicyan-malonäthylestersäure“  $\text{NC} \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Bd. III, S. 850) oder „Dicyanmalonacetessigesterlactam“  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})\text{CH} - \text{C} - \text{C}(:\text{NH}) - \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 3369) in Wasser durch

$\text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$  3%iges Natriumamalgam (W. TRAUBE, HOEFNER, A. 332, 121, 122, 130). — Täfelchen (aus Ammoniak durch Essigsäure). F: 120° (Zers.).

**2. Aminoderivat der 3-Methylsäure-pentandisäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**3-Amino-3-methylsäure-pentandisäure**,  $\beta$ -Amino-propan- $\alpha\beta\gamma$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Amino-tricarballysäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man behandelt Aceton- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäureester mit Ammoniak und Blausäure, trägt das entstandene Nitril in konz. Schwefelsäure ein, macht nach 12-stdg. Stehen alkalisch und kocht (SCHROETER, B. 38, 3189). — Das Natriumsalz gibt in neutraler Lösung Niederschläge mit Barium-, Silber- und Kupferlösungen.



Lösung mit  $2\frac{1}{2}\%$ igem Natriamalgam + Quecksilber (W. Traub, B. 35, 4124). — Kompakte Krystalle oder Tafeln (aus Wasser). — Geht bei  $180^\circ$  unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Wasser in das Dilactam der  $\beta,\beta$ -Diamino-adipinsäure über. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ . Nadeln.

### b) Aminoderivat einer Tetracarbonsäure $\text{C}_8\text{H}_{20-8}\text{O}_8$ .

Aminoderivat der 2,4-Dimethylsäure-hexen-(2 oder 3)-disäure  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_8 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  oder  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$  oder  $\gamma$ -carboxymethyl- $\gamma$  oder  $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-monoäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{C}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\beta'$ -carboxy- $\alpha$ -cyan-adipinsäure-monoäthylester  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , Bd. III, S. 863.

## H. Amino-oxy-carbonsäuren.

### 1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

#### Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$ .

##### 1. Aminoderivate der Athanolsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 = \text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Aminoäthanol-säure, Oxy-amino-essigsäure, Aminoglykolsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  s. Bd. III, S. 598.

Oxy-dimethylamino-essigsäure-dimethylamid  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  s. S. 80.

##### 2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ .

###### 1. Aminoderivat der Propanol-(2)-säure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

3-Amino-propanol-(2)-säuren,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-äthan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-propionsäuren,  $\beta$ -Amino-milchsäuren, Isoserine  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

a) *Linksdrehende  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-propionsäure, l-Isoserin*  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, JACOBS, B. 40, 1058; E. F., RASKE, B. 41, 894. — B. Löst man 80 g N-Benzoyl-dl-isoserin  $\text{C}_8\text{H}_9\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 920) und 151 g käufliches Brucin in 1600 ccm heißem absol. Alkohol, so krystallisiert beim Erkalten das Brucinsalz des N-Benzoyl-l-isoserins aus; das Brucinsalz des N-Benzoyl-d-isoserins kann durch Verdampfen der alkoh. Mutterlauge gewonnen werden. Aus den Brucinsalzen scheidet man das Brucin durch Natronlauge ab; die gereinigten aktiven N-Benzoyl-isoserine hydrolysiert man durch Kochen mit 30%iger Bromwasserstoffsäure (E. F., J.). — Farblose Krystalle (aus 2 Tln. Wasser). Schmilzt bei  $199-201^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung; löslich in 4—5 Tln. Wasser von  $0^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -32,58^\circ$  (1,623 g in 16,234 g wäbr. Lösung) (E. F., J.). — Gibt mit salpetriger Säure die aktive Glycerinsäure, deren Calciumsalz in wäbr. Lösung Linksdrehung zeigt (E. F., J.). Schmeckt fade (E. F., J.).

b) *Rechtsdrehende  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-propionsäure, d-Isoserin*  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, JACOBS, B. 40, 1058; E. F., RASKE, B. 41, 894. — B. siehe bei l-Isoserin. — Eigenschaften wie bei l-Isoserin.  $[\alpha]_D^{25} = +32,44^\circ$  (1,5236 g in 15,249 g wäbr. Lösung) (E. F., J.).

c) *Inaktive  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-propionsäure, dl-Isoserin*  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man läßt eine frische Lösung von salzsaurem Aminoacetaldehyd, wäbr. Ammoniak und wäbr. Blausäure 8 Tage stehen und erwärmt dann mit Salzsäure (NEUBERG,



MAYER, *Bio. Z.* 3, 117; *C.* 1907 I, 1029). — Aus  $\alpha, \beta$ -Dibrom-propionsäure, 25%igem Ammoniak und Ammoniumcarbonat im geschlossenen Rohr bei  $120^\circ$ , neben  $\alpha, \beta$ -Diamino-propionsäure (NEUBERG, ASCHER, *Bio. Z.* 6, 559; *C.* 1908 I, 235; WINTERSTEIN, KÜNG, *H.* 59, 147). Man erwärmt  $\alpha, \beta$ -Dibrom-propionsäure mit 1 Äquivalent Silbercarbonat und erhitzt die entstandene  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-propionsäure mit konz. wäbr. Ammoniak und Ammoniumcarbonat unter Druck auf  $100^\circ$  (N., M., *Bio. Z.* 3, 119; *C.* 1907 I, 1029). Aus  $\beta$ -Chlor-milchsäure und 23%igem Ammoniak bei  $130^\circ$  unter Druck (E. FISCHER, LEUCHS, *C.* 1902 I, 762; *B.* 35, 3794; vgl. ERLÉNMEYER, *B.* 13, 1077). Man versetzt das Gemisch von  $\alpha$ -Chlor-hydracrylsäure  $HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$  und  $\beta$ -Chlor-milchsäure  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ , das aus Acrylsäure und  $HClO$  entsteht (vgl. MELIKOW, *B.* 13, 2154), und erhitzt mit Ammoniak in geschlossenem Rohr auf  $120^\circ$  (MELIKOW, *B.* 12, 2227; 13, 1265; *Æ.* 13, 160). Durch Reduktion des durch Anlagerung von Stickstoffperoxyd an Acrylsäuremethylester erhaltenen Produkts mit Zinn und Salzsäure (JEGOROW, *Æ.* 35, 366; *C.* 1903 II, 342). Durch Reduktion von  $\beta$ -Nitro-milchsäure (HILL, BLACK, *Am.* 32, 240). Aus salzsaurer (NEUBERG, SILBERMANN, *B.* 37, 343) oder bromwasserstoffsaurer (ELLINGER, *B.* 37, 336)  $\alpha, \beta$ -Diamino-propionsäure durch  $AgNO_2$ . Man erwärmt  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-propionaldehyd-dimethylacetal mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade und oxydiert den erhaltenen Aldehyd in wäbr. Lö-

sung mit Brom (WOHL, SCHWEITZER, *B.* 40, 99). Aus Glycidsäure  $CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2572) durch Erhitzen mit konz. wäbr. Ammoniak auf  $120^\circ$  (MELIKOW, *B.* 13, 958, 1266; *Æ.* 13, 162) oder durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (ERLÉNMEYER, *B.* 13, 1077).

Monokline (HAUSOFER, *J.* 1880, 779) Prismen. Bräunt sich bei  $238^\circ$ ; F:  $248^\circ$  (korr.) (Zers.) (E. F., L., *B.* 35, 3795),  $234-235^\circ$  (Zers.) (JEGOROW, *Æ.* 35, 368; *C.* 1903 II, 343). 1 Tl. löst sich in 65,35 Tln. Wasser von  $20^\circ$ ; leicht löslich in heißem Wasser (MEL., *B.* 13, 1266; *Æ.* 13, 162). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 344,5 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* 1904 I, 1548). — dl-Isoserin läßt sich in Form seiner N-Benzoyl-Verbindung mit Brucin in die aktiven Komponenten spalten (E. FISCHER, JACOBS, *B.* 40, 1060). Bei der Einw. des elektrischen Gleichstromes entstehen Aminoacetaldehyd und  $NH_3$  (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 277). Aminoacetaldehyd entsteht auch durch Oxydation des Isoserins mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat (N., *Bio. Z.* 20, 531). Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei  $120-125^\circ$  entsteht  $\beta$ -Amino-propionsäure (E. F., L., *C.* 1902 I, 763; *B.* 35, 3796). dl-Isoserin gibt mit salpetriger Säure bei  $40-50^\circ$  dl-Glycerinsäure (E. F., JACOBS, *B.* 40, 1069). — Schmeckt, im Gegensatz zu Serin, nicht süß (E. F., L., *B.* 35, 3795; vgl. E. F., *B.* 35, 2662 Anm.).

$CuC_3H_5O_3N + 3H_2O$ . Dunkelblaue Nadeln; sehr leicht löslich in heißem Wasser (MEL., *Æ.* 13, 161; E. F., L., *C.* 1902 I, 763; *B.* 35, 3795). Das Krystallwasser entweicht zum größten Teil bei  $110^\circ$ , der Rest bei  $170^\circ$  (E. F., L.). —  $C_3H_5O_3N + HCl$ . Nadeln (MEL., *Æ.* 13, 161).

Äthylester  $C_5H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dl-Isoserin in Alkohol durch  $HCl$  (E. FISCHER, LEUCHS, *B.* 35, 3795). — Nadeln. F:  $75^\circ$ ; kann bei 8 mm Druck nicht unzersetzt destilliert werden; schwer löslich in Äther; die wäbr. Lösung reagiert basisch (E. F., L.). — Reduktion mit Natriumamalgam: NEUBERG, KANSKY, *Bio. Z.* 20, 460.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-propionsäure-chlormethylat  $C_6H_{14}O_3NCl = (CH_3)_2NCl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Das Platinsalz wird erhalten, wenn man das Chloroplatinat des Trimethyl- $[\beta, \gamma]$ -dioxy-propyl]-ammoniumchlorids (S. 302) mit Salpetersäure (D: 1.4) eindampft (E. SCHMIDT, HARTMANN, *A.* 337, 106). —  $C_6H_{14}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Citronengelbe Krystalle. F:  $172^\circ$ . —  $2C_6H_{14}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbrote Tetraeder. F:  $233^\circ$ .

Inakt.  $[\alpha$ -Brom-isocapronyl]-isoserin  $C_8H_{16}O_4NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Gemisch von zwei Diastereoisomeren. — *B.* Aus dl-Isoserin und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, KOELKER, *A.* 340, 172). — Sechseckige Tafeln (aus Wasser). F:  $136-139^\circ$  (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, viel schwerer in kaltem Wasser, heißem Benzol und heißem Chloroform.

Inakt. Leucyl-isoserine  $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Ein Gemisch der beiden diastereoisomeren inakt. Leucyl-isoserine entsteht, wenn man inakt.  $\alpha$ -Brom-isocapronyl-isoserin (s. o.) in 25%igem wäbr. Ammoniak löst und entweder 3-4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt oder 1 Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, in welchem die A-Verbindung schwerer löslich ist als die B-Verbindung (E. FISCHER, KOELKER, *A.* 340, 174).

Inakt. Leucyl-isoserin A  $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Tafeln mit  $1H_2O$  (aus Wasser). Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. Zersetzt sich bei  $228^\circ$  unter Aufschäumen. Die wäbr. Lösung löst Kupferoxyd mit blauer Farbe. Wird durch Pankreasferment hydrolysiert (E. F., ABDERHALDEN, *C.* 1905 I, 924; *H.* 46 63).

**Inakt. Leucyl-isoserin**  $B \ C_9H_{15}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus heißem Wasser). F: gegen  $234^\circ$  (korr.). In Wasser leichter löslich als die A-Verbindung (E. F., K.).

**Inakt. Isoseryl-isoserin**  $C_9H_{15}O_4N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Vielleicht Gemisch von zwei inakt. Diastereoisomeren. — B. Aus dem Methylester (s. u.) bei 3–4-stdg. Stehen mit der 10-fachen Menge n-Natronlauge (E. FISCHER, SUZUKI, B. 38, 4193). — Farbloses körniges Pulver (aus Wasser). Sintert bei  $220^\circ$  und zersetzt sich bei höherer Temp. unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther; fast unlöslich in Benzol.

**Methylester**  $C_9H_{15}O_4N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man leitet in eine methylalkoholische Lösung von dl-Isoserin Chlorwasserstoff ein, zerlegt das salzsaure Salz des Isoserinmethylesters mit Natriummethylatlösung und läßt den so erhaltenen rohen Isoserinmethylester mehrere Tage stehen (E. FISCHER, SUZUKI, B. 38, 4192). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol + Aceton). Verändert sich bei  $100^\circ$ , ist aber erst gegen  $180^\circ$  völlig geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Äther, Essigester und Benzol. Die wäbr. Lösung reagiert alkalisch. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Salzsäure dl-Isoserin. Gibt Biuretfärbung.

**Inakt. 3-Amino-propanthiol-(3)-säure, inakt.  $\alpha$ -Mercapto- $\beta$ -amino-propionsäure, inakt. [ $\beta$ -Amino- $\alpha$ -carboxy-äthyl]-mercaptan, inakt. Isocystein**  $C_3H_7O_2NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen des Rhodandihydrouracils  $OC \cdot NH \cdot CO$

(Syst. No. 3636) mit rauchender Salzsäure in geschlossenem Rohr auf  $170^\circ$  (GABRIEL, B. 38, 637). — Liefert bei der Oxydation mit Jod Isocystin (s. u.), mit Bromwasser Isocysteinsäure  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CO_2H$  (S. 533). Die Lösung von salzsaurem Isocystein gibt mit wenig Kupfersulfat eine braunschwarze Fällung, die sich bei weiterem Zusatz des Kupfersalzes mit purpurvioletter, beim Stehen unveränderlicher Färbung löst. —  $C_3H_7O_2NS + HCl$ . Schuppen (aus heißem Alkohol). F:  $141^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

**Inakt. Bis- $[\beta$ -amino- $\alpha$ -carboxy-äthyl]-disulfid, inakt. Isocystin**  $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot S \cdot S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem Isocystein (s. o.) in Wasser durch Oxydation mit Jod (G., B. 38, 640). — Krystallinisch. F:  $180-185^\circ$  (Zers.). — Gibt mit kalter alkal. Bleilösung sofort eine Schwärzung. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Kupfersulfat oder mit Kupferfufat und Natriumacetat schwarz. —  $C_6H_{12}O_4N_2S_2 + HI$ . Spitzwinklige Krystalle (aus siedendem Wasser). F:  $189^\circ$  (Aufschäumen).

## 2. Aminoderivat der Propanol-(3)-säure $C_3H_6O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-propanol-(3)-säuren,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-äthan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-propionsäuren,  $\alpha$ -Amino-hydracrylsäuren, Serine**  $C_3H_7O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

a) **In wäßriger Lösung rechtsdrehende  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-propionsäure, d-Serin**  $C_3H_7O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, RASKE, B. 41, 894. — B. Löst man 45 g N-[p-Nitro-benzoyl]-dl-serin  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 938) und 57,5 g Chinin in 2 Litern Alkohol, so krystallisiert beim Erkalten das Chininsalz des p-Nitro-benzoyl-d-serins aus; das Chininsalz des p-Nitro-benzoyl-l-serins kann durch Verdampfen der alkoh. Mutterlauge gewonnen werden. Aus den Chininsalzen scheidet man mit Natronlauge das Chinin ab, worauf man die gereinigten p-Nitro-benzoyl-serine durch Kochen mit 8%iger Salzsäure oder besser mit 16%iger Bromwasserstoffsäure hydrolysiert (E. FISCHER, JACOBS, B. 39, 2944). Bei der Vergärung von dl-Serin mit Hefe unter Zusatz von Zucker bleibt d-Serin zurück (EHRlich, WENDEL, C. 1908 I, 1632). — Prismen oder sechseckige Tafeln (aus Wasser); wird gegen  $211^\circ$  (korr.) braun und zersetzt sich gegen  $228^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung; löslich in 3–4 Tln. Wasser von  $20-25^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} + 6,87^\circ$  (1,4035 g in 14,0376 g wäbr. Lösung);  $[\alpha]_D^{20} - 14,32^\circ$  (in n-Salzsäure; 0,5003 g in 5,5946 g Lösung (E. F., J., B. 39, 2946)). — Gibt mit salpetriger Säure die aktive Glycerinsäure, deren Calciumsalz in wäbr. Lösung Rechtsdrehung zeigt (E. F., J., B. 40, 1069). — Schmeckt ausgesprochen süß (E. F., J., B. 39, 2948). — Kupfersalz. Tiefblaue Prismen (E. F., J., B. 39, 2947). — Hydrobromid. Nadeln (E. F., J., B. 39, 2946).

b) **In wäßriger Lösung linksdrehende  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-propionsäure, l-Serin**  $C_3H_7O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, RASKE, B. 40, 3718; 41, 894. — B. Gewinnung aus [p-Nitro-benzoyl]-dl-serin s. bei d-Serin. l-Serin

entsteht bei 4-stdg. Erhitzen von 1 g [l-Serin]-anhydrid  $HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CO$   
 $CO \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$   
 (Syst. No. 3637) mit 10 ccm 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 100° (E. F., B. 40, 1504). l-Serin ist höchstwahrscheinlich das primäre Spaltungsprodukt vieler Proteine; bisher isolierte man jedoch bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe infolge der eingetretenen Racemisierung meistens nur dl-Serin (s. bei dl-Serin, S. 511) (vgl. E. F., J., B. 39, 2950; 40, 1501). E. FISCHER (B. 40, 1502) erhielt l-Serin neben dl-Serin bei der Hydrolyse der Seide oder des Seidenfibroins mit Salzsäure. — Gleicht dem d-Serin; schmeckt aber schwächer süß und hat einen faden Nachgeschmack (E. F., J.).  $[\alpha]_D^{25}$ : -6,83° (1,5002 g in 15,0063 g wäbr. Lösung);  $[\alpha]_D^{25}$ : +14,45° (in n-Salzsäure; 0,5022 g in 5,6241 g Lösung) (E. F., J.). — Der Methylester des l-Serins gibt in Acetylchlorid mit  $PCl_5$  den Methylester der linksdrehenden  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-propionsäure (S. 385) (E. F., RASKE, B. 40, 3719).

[l-Serin]-methylester  $C_4H_9O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus l-Serin mit Methylalkohol und HCl (E. FISCHER, JACOBS, B. 39, 2949). — Farbloser, stark alkal. reagierender Sirup vom Geruch der Aminosäureester. Geht beim Stehen in [l-Serin]-anhydrid über. —  $C_4H_9O_3N + HCl$ . Weiße, 4- oder 8-seitige, hygroskopische Blättchen. Sintert gegen 163°, schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit, die sich gegen 167° (korr.) zersetzt.

[l-Seryl]-l-serin  $C_6H_{11}O_5N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von [l-Serin]-anhydrid (Syst. No. 3637) mit 20%iger Bromwasserstoffsäure auf 100° (E. FISCHER, B. 40, 1503). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich über 200° gelb und schmilzt gegen 234° (korr.) unter Zers. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in ungefähr 20 Tln. heißem Wasser, sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in verd. Säuren oder Alkalien. Ist in wäbr. und in alkoh. Lösung rechtsdrehend. — Kupfersalz. Blaue körnige Masse.

Links-drehende 2-Amino-propanthiol-(3)-säure, links-drehende  $\beta$ -Mercapto- $\alpha$ -amino-propionsäure, links-drehendes [ $\beta$ -Amino- $\beta$ -carboxy-äthyl]-mercaptan, l-Cystein  $C_3H_7O_2NS = HS \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl.: NEUBERG, B. 35, 3161; FRIEDMANN, B. Ph. P. 3, 343; ERLÉNMEYER jun., A. 337, 242; GABRIEL, B. 38, 631 Anm. 2.

B. Bei der Reduktion von l-Cystin (S. 507) mit Zinn in salzsaurer Lösung (BAUMANN, H. 8, 300), mit Schwefelwasserstoff oder mit schwefliger Säure (MAUTHNER, Z. B. 42, 184; C. 1901 II, 1204) oder bei der Zerlegung des Cystinkupfers (S. 509) mit  $H_2S$  (MAUTHNER). — l-Cystein wurde in geringen Mengen bei der Hydrolyse des Edestins (Syst. No. 4812), Ovalbumins (Syst. No. 4825), Serumalbumins (Syst. No. 4826) (EMBEDEN, H. 32, 94) und des Keratins (Syst. No. 4837) (MÖRNER, H. 28, 610) erhalten, ist jedoch kein primäres Spaltungsprodukt der Proteine, sondern entsteht aus dem zuerst gebildeten l-Cystin (MÖRNER, H. 28, 613; 34, 287; PATTEN, H. 39, 350).

Darst. Man trägt Zinn in die salzsäure Lösung von l-Cystin ein, verdünnt die Lösung, befreit sie mit  $H_2S$  vom Zinn, verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und fällt vorsichtig mit Ammoniak (BAUMANN, H. 8, 300).

Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Ammoniak und Essigsäure (BAUMANN, H. 8, 301). Viel schwächer linksdrehend als l-Cystin (BAU., H. 8, 303). — Die wäbr. Lösung oxydiert sich schon an der Luft zu l-Cystin (BAU., H. 8, 301). Über die reduzierenden Eigenschaften des Cysteins vgl. HEFFTER, C. 1907 II, 822. Einfluß verschiedener Stoffe auf die spontane Oxydation zu Cystin: MATHEWS, WALKER, C. 1909 I, 1856, 1857; II, 1544. Auch bei der Oxydation des Hydrochlorids in wäbr. Lösung mit Jod in  $CS_2$  entsteht l-Cystin (GABRIEL, B. 38, 639). Bei der Oxydation mit Brom und Wasser entsteht rechtsdrehende Cysteinsäure  $HO_2S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  (S. 533) (FRIEDMANN, B. Ph. P. 3, 38). Salpetersäure oxydiert zu Isäthionsäure  $HO_2S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (S. 19) (NEUBERG, B. 35, 3163). Durch Erhitzen des Hydrochlorids in wäbr. Lösung auf 140–145° entstehen  $NH_3$ ,  $H_2S$ , Thiomilchsäure  $CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$  und dl-Alanin (MÖRNER, H. 42, 354; FRIEDMANN, BAER, B. Ph. P. 3, 326; vgl. auch GABRIEL, B. 38, 631 Anm. 2). Cystein gibt beim Kochen mit alkal. Bleilösung unter Zusatz von Zinkspänen nur die Hälfte des Schwefels unter Bildung von Bleisulfid ab (SCHULZ, H. 25, 16; vgl. SUTER, H. 20, 568; MÖRNER, H. 34, 210, 212). Die wäbr. Lösung von Cystein wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt; diese Färbung verschwindet aber rasch, indem das Cystein in Cystin übergeht (BAUMANN, H. 8, 301). — Verhalten im Organismus des Cystinurikers: WOLF, SHAFFER, C. 1908 II, 1056. Verhalten im Organismus des Hundes: GOLDMANN, H. 9, 269; BLUM, B. Ph. P. 5, 7.

$C_3H_7O_2NS + HCl$  (FRIEDMANN, B. Ph. P. 3, 17). Krystalle. Sintert von ca. 170° an und schmilzt bei 175–178° unter Schäumen und Braunfärbung (GABRIEL, B. 38, 638). Löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol (BAU., H. 8, 301). —  $2 C_3H_7O_2NS + 3 HgCl_2$ . B. Aus salzsaurem Cystein und  $HgCl_2$  (BRENNINGER, H. 16, 557); man wäscht mit Aceton, dann

mit absol. Äther aus (NEUBERG, MAYER, *H.* 44, 488). Krystallinischer Niederschlag. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt (NEU., MAY.).

**Linksdrehende  $\beta$ -Äthylthio- $\alpha$ -amino-propionsäure, S-Athyl-l-cystein**  $C_6H_{11}O_2NS$  =  $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Quecksilberchloridsalze des l-Cysteins mit Äthyljodid und Alkohol (BRENNINGER, *H.* 16, 563). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $226^\circ$  bis  $228^\circ$  (B.),  $228-230^\circ$  (korr.) (NEUBERG, MAYER, *H.* 44, 489). Leicht löslich in Wasser (B.).  $[\alpha]_D$ :  $-28^\circ 18'$  (in 5%iger wäbr. Lösung),  $-25,9^\circ$  (in Wasser;  $c = 4,5$ ) (N., M.). Verbindet sich mit HCl (B.). — Beim Kochen mit Natronlauge entweichen  $NH_3$  und  $C_2H_5 \cdot SH$  (B.).

**Linksdrehendes Bis- $[\beta$ -amino- $\beta$ -carboxy-äthyl]-disulfid, l-Cystin**  $C_8H_{12}O_4N_2S_2$  =  $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl.: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 2, 433; 3, 1; ERLENMEYER jun., *A.* 337, 241; GABRIEL, *B.* 38, 631 Anm. 2. Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, RASKE, *B.* 41, 894. — Das Cystin aus Cystinsteinen ist mit dem aus Harn und Proteinen gewonnenen identisch (GABRIEL, *B.* 38, 641; ROTHERA, *C.* 1906 I, 891; E. FL., SUZUKI, *H.* 45, 409; ABDERHALDEN, *H.* 51, 391; GASKELL, *C.* 1908 I, 681).

V. In größeren Mengen findet sich Cystin im Harn (gelöst oder im Harnsediment) und in Blasensteinen bei „Cystinurie“ (WOLLASTON, *A. ch.* [1] 76, 22; LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 23, 328; TÖL, *A.* 96, 247; LÖBISCH, *A.* 182, 231; NIEMANN, *J.* 1877, 1003; MESTER, *H.* 14, 109; s. auch ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie [Berlin, Wien 1909], S. 360, 430). In geringen Mengen scheint Cystin auch in normalem Harn von Menschen und Hunden vorzukommen, reichlicher bei Phosphorvergiftung (GOLDMANN, BAUMANN, *H.* 12, 254, 260; vgl. dagegen STADTHAGEN, *H.* 9, 129). In einem Falle von familiärer Cystindialthese fanden sich die inneren Organe eines Verstorbenen, besonders die Milz, von Cystinkrystallen ganz durchsetzt (ABDERHALDEN, *H.* 38, 557). Cystin findet sich in Nierensteinen (SPIEGEL, *C.* 1900 I, 617; 1901 II, 434). In der Rindsniere (CLOETTA, *A.* 99, 299). Wurde in der Leber eines am Typhus verstorbenen Menschen gefunden (SCHERER, *J.* 1857, 561). In Pferdeleber (DRECHSEL, *C.* 1891 II, 712) und Delphinleber (D., *C.* 1896 I, 864). Über Vorkommen von Cystin in infizierten Brunnenwässern (?) s.: CAUSSE, *C. r.* 130, 579; 131, 1220; *Bl.* [3] 23, 431; MOLINÉ, *C. r.* 181, 721.

B. Durch Luft-Oxydation des l-Cysteins in wäbriger, rascher in alkal. Lösung (BAUMANN, *H.* 8, 301; vgl. MATHÉWS, WALKER, *C.* 1909 I, 1857; II, 1544), oder durch Oxydation des salzsauren l-Cysteins in wäbr. Lösung mit Jod in  $CS_2$  (GABRIEL, *B.* 38, 639). Man erhitzt das salzsaure Salz der linksdrehenden  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-propionsäure mit einer wäbr. Lösung von Bariumhydrosulfid im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  und oxydiert das Produkt in  $NH_3$  durch Luft (E. FISCHER, RASKE, *B.* 41, 896). — l-Cystin entsteht — meist in geringen Mengen — bei der Hydrolyse aller Proteine, welche bleichschwärenden Schwefel enthalten, durch Säuren (MÖRNER, *H.* 34, 298); es ist als primäres Spaltungsprodukt der Eiweißstoffe zu betrachten (MÖRNER, *H.* 34, 287; PATTEN, *H.* 39, 350). So erhielt man l-Cystin bei der Hydrolyse des Eiweißes der Lupinensamen mit Schwefelsäure (WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* 45, 67), des Ovalbumins (Syst. No. 4825) mit Salzsäure (MÖRNER, *H.* 34, 271, 280; ABDERHALDEN, PREGL, *H.* 46, 24) oder mit Pepsin bei sehr protrahierter Verdauung (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* 2, 229), des Serumalbumins (Syst. No. 4826) (Mö., *H.* 34, 239, 251; ABD., *H.* 37, 497), des Serumglobulins (Syst. No. 4828) (Mö., *H.* 34, 265; ABD., *H.* 44, 22), des Fibrinogens (Syst. No. 4828) (Mö., *H.* 34, 269) und des Hämoglobins (Syst. No. 4840) (ABD., *H.* 37, 491) mit Salzsäure. Bei der tryptischen Verdauung des Fibrins (Syst. No. 4828) (KÜLZ, *Z. B.* 27, 293). In größerer Menge bei der Hydrolyse des Keratins (Syst. No. 4837) (MÖRNER, *H.* 28, 595; 34, 219, 225; ABD., VOITINOVICI, *H.* 52, 350) und der Schalenhaut von Hühneriern (Mö., *H.* 34, 232) mit Salzsäure. Gehalt an Cystin in Menschenhaaren: 12,98% bis 14,53%, in Menschennägeln: 5,15%, in Roßhaaren: 7,98%, im Pferdehuf: 3,2%, in Rinderhaaren: 7,27%, in Rinderklauen: 5,37%, in Schweineborsten: 7,22%, in Schweineklauen: 2,17% (BUCHTALA, *H.* 52, 474). Das aus Hornspänen durch längeres Kochen mit Salzsäure gewonnene Cystin ist ein Gemenge von gewöhnlichem l-Cystin mit inakt. Cystin (MÖRNER, *H.* 28, 605; 34, 207). Zur Bildung des Cysteins bei der Hydrolyse von Proteinen vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. IV, S. 649.

**Darst.** Darst. aus Roßhaaren: Man kocht 500 g käufliches Roßhaar 6 Stdn. mit  $1\frac{1}{2}$  Liter 30%iger Salzsäure, verdünnt mit 4 l Wasser, neutralisiert unter mäßiger Abkühlung mit konz. 33%iger Kalilauge, bis die Reaktion nur schwach sauer ist, klärt die Flüssigkeit durch Erwärmen (unter Umrühren) mit 40 g Tierkohle und Filtrieren, neutralisiert das Filtrat genau mit Kalilauge und läßt es bei niedriger Temp. 5–6 Tage stehen; man saugt das ausgeschiedene Cystin ab, wäscht mit kaltem Wasser, löst in möglichst wenig 10%igem warmen Ammoniak, behandelt wieder mit Tierkohle in der Wärme, fällt aus dem Filtrat durch Zusatz von Essigsäure und reinigt durch nochmaliges Lösen und Füllen (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 93). — Darst. aus Menschenhaaren: MÖRNER, *H.* 34, 225; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 3, 16; ROTHERA, *C.* 1906 I, 892. — Darst. aus Hornspänen: MÖRNER, *H.* 28, 599; 34, 218; EMBDEN, *H.* 32, 96; FRIEDMANN, *B. Ph. P.*

**3, 15; MATHEWS, WALKER, C. 1909 I, 1856.** — Darst. aus Cystinharnsteinen: Man löst den gepulverten Cystinharnstein in 10%igem Ammoniak und fällt mit Eisessig (ABDERHALDEN, *H.* **51**, 392). — Zur Abscheidung und Isolierung des Cystins aus den Eiweißspaltungsprodukten s. Analytisches, S. 509.

Sechseckige Täfelchen (aus salzsäurehaltigem Wasser), rechteckige Prismen oder flächenreichere Krystalle (aus Ammoniak durch Essigsäure gefällt) (E. FISCHER, RASKE, *B.* **41**, 897). Hexagonal (BRUN, *Z. Kr.* **34**, 630). Zersetzt sich im zugeschmolzenen Röhrchen von 258—261° an, ohne zu schmelzen (NEUBERG, MAYER, *H.* **44**, 486). — Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem (MÖRNER, *H.* **28**, 602). Löslich in 8840 Tln. Wasser von 19° (NEU., MAY., *H.* **44**, 506). Unlöslich in Alkohol (WOLLASTON, *A. ch.* [1] **76**, 25). Löslich in starken Mineralsäuren (WO.; LASSAIGNE, *A. ch.* [2] **23**, 331). Leicht löslich in Alkalien, daraus durch organische Säuren, aber nicht durch Mineralsäuren fällbar (WO.; LA.). — Stark linksdrehend (KÜLZ, *B.* **15**, 1401; 17 Ref., 262).  $[\alpha]_D$ : —224,3° (in verd. Salzsäure; 0,9218 g gelöst zu 50 ccm) (MÖRNER, *H.* **28**, 604), —223,8 [in Salzsäure (D: 1,124); 0,2503 g in 25 ccm Salzsäure] (NEU., MAY., *H.* **44**, 486);  $[\alpha]_D^{20}$ : —205,9° (in 11,2%iger Salzsäure; c = 0,8404 bis 2,108) (MAUTHNER, *H.* **7**, 225), —209,6° (in n-Salzsäure; 0,0734 g in 3,8970 g Lösung) (E. FI., RA., *B.* **41**, 897).

Cystin läßt sich durch Erhitzen in Bis- $[\beta\text{-amino-äthyl}]\text{-disulfid}$   $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  überführen (NEUBERG, ASCHER, *C.* **1907 II**, 1156). — Einw. des elektrischen Gleichstromes auf Cystin: NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 277. — Cystin oxydiert sich spontan in alkal. Lösung zu nicht näher bekannten Produkten (MATHEWS, WALKER, *C.* **1909 II**, 1544); Einfluß verschiedener Stoffe auf diesen Vorgang: MA., WA. Cystin liefert beim Kochen mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd einen Aldehyd (wahrscheinlich Acetaldehyd),  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2SO_4$  (BREINL, BAUDISCH, *H.* **52**, 169). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung entsteht Ammoniumthiosulfat (SPIEGEL, *C.* **1901 II**, 1356; NEU., MAY., *H.* **44**, 497). Bei der Oxydation mit starker Salpetersäure entsteht Schwefelsäure (THAULOW, *A.* **27**, 198). Eine mit Sulfomonopersäure behandelte Cystinlösung zeigt nicht die BAMBERGERSche Hydroxamsäurereaktion, woraus sich ergibt, daß das Cystin-Molekül nicht die Gruppe  $-CH_2 \cdot NH_2$  enthält (BAMBERGER, *B.* **36**, 713; NEU., MAY., *H.* **44**, 486). Durch Oxydation des l-Cystins mit Brom und Wasser entsteht rechtsdrehende Cysteinsäure  $HO_2S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 25). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BAUMANN, *H.* **8**, 300), mit  $H_2S$  (MAUTHNER, *Z. B.* **42**, 184; PATTEN, *H.* **39**, 352) oder mit  $SO_2$  entsteht schon in der Kälte (MAUTHNER, *Z. B.* **42**, 186) l-Cystein. Konz. Jodwasserstoffsäure reduziert erst bei 135° teilweise zu Cystein; oberhalb 140° wird aller Stickstoff als  $NH_3$  abgeschieden (BAUMANN, *H.* **8**, 305). — Durch Behandlung mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Bariumnitrit in n-schwefelsaurer Lösung (unter Kühlung) geht Cystin in das linksdrehende Disulfid einer optisch aktiven  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -sulfhydryl-propionsäure (Bd. III, S. 397, Z. 5 v. u.) über (NEUBERG, ASCHER, *C.* **1906 II**, 1119; **1907 II**, 1156). Durch Einw. von  $NaNO_2$  auf die Lösung von Cystin in konz. Salzsäure entsteht ein braunes, nicht destillierbares Öl ( $HO_2C \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ ?), das durch Reduktion mit Zink oder Zinn in salzsaurer Lösung  $\beta$ -Mercapto-propionsäure liefert (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 21). — Beim Erhitzen von Cystin mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 140—150° erhält man  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  und eine schwefel- und stickstoffhaltige Säure (MAUTHNER, *B.* **17**, 293; **18**, 451). Beim Erhitzen mit Natron bildet sich Schwefelnatrium (DEWAR, GAMGEE, *J.* **1870**, 814). Bei längerem Kochen von Cystin mit Barytwasser entstehen:  $NH_3$  (HOPPE-SEYLER, *H.* **5**, 330),  $H_2S$ ,  $CO_2$ , Oxalsäure und geringe Mengen 5-Methyl-benzol-dicarbonssäure-(1.3) (Uvitinsäure) (Syst. No. 979) (BAUMANN, *B.* **15**, 1734; vgl. NEUBERG, *B.* **35**, 3161; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 10; **4**, 503). — Cystin wird von alkal. Bleilösung erst in der Wärme geschwärzt (GABRIEL, *B.* **38**, 641). Gibt beim Kochen mit überschüssiger alkal. Bleilösung ca.  $\frac{1}{4}$  des Schwefels unter Bildung von Bleisulfid ab (MÖRNER, *H.* **34**, 212, 216; vgl.: BAUMANN, GOLDMANN, *H.* **12**, 257; SUTER, *H.* **20**, 568; SCHULZ, *H.* **25**, 16). Gibt in verd. salzsaurer Lösung beim Erhitzen mit Kupfersulfat und Natriumacetat eine hellblaue Fällung (Cystinkupfer) (GAB., *B.* **38**, 641). — Bindung von  $CO_2$  durch Cystin in Gegenwart von Kalkmilch: H. LIEBERMANN, *H.* **58**, 87. Liefert mit Kaliumcyanat in Gegenwart von Schwefelsäure [l-Cystin]-N,N'-dicarbonssäure-diamid (S. 510) (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 18).

Bei der Fäulnis des l-Cystins entstehen  $H_2S$ , Methylmercaptan und Diäthylsulfid (WOHLGEMUTH, *H.* **43**, 475). — Cystin, dem tierischen Organismus zugeführt, bewirkt eine vermehrte Ausscheidung von nichtoxydiertem und oxydiertem Schwefel (Sulfaten, Thiosulfaten) im Harn (vgl.: GOLDMANN, *H.* **9**, 270; WOHLGEMUTH, *H.* **40**, 98; BLUM, *B. Ph. P.* **5**, 1; ROTHERA, *C.* **1905 I**, 891; ABDERHALDEN, SAMUELY, *H.* **46**, 187; WOLF, SHAFER, *C.* **1908 II**, 1056); soweit Cystin resorbiert wird, geht es in Taurin über (vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 45; WOHLGEMUTH, *H.* **40**, 99; v. BERGMANN, *B. Ph. P.* **4**, 192).

#### Analytisches.

Nachweis und Isolierung. Zum mikrochemischen Nachweis des Cystins eignet sich sein Kupfersalz (EMBDEN, *H.* **32**, 98; MAUTHNER, *Z. B.* **42**, 180). Nachweis durch

Schwärzung beim Erwärmen mit alkal. Bleilösung: STADTHAGEN, *H.* 9, 131; NIEMANN, *A.* 187, 105. Nachweis durch Fällung mit Quecksilbersalzen: Man macht die zu prüfende Lösung von Cystin durch Zusatz von Natronlauge alkalisch, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Mercuriacetat (NEUBERG, MAYER, *H.* 44, 503). Man fällt in schwefelsaurer Lösung durch saures Mercurisulfatreagens von DENIGÈS (5 g HgO gelöst in einer Mischung von 20 g konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser) (RIZA, *Bl.* [3] 29, 249). Nachweis in wäbr. Lösung durch die orangefarbene Färbung, welche bei Zusatz einer Lösung der Quecksilberchloridverbindung des p-diazobenzolsulfonsauren Natriums entsteht: CAUSSE, *C. r.* 130, 785. Nachweis durch Fällung mit Phosphorwolframsäure in schwefelsaurer Lösung: WINTERSTEIN, *H.* 34, 155. — Nachweis und Abscheidung durch Benzoylchlorid und Natronlauge als Benzoylderivat: BAUMANN, *H.* 12, 254; *B.* 21, 2750; UDRÁNSZKY, BAUMANN, *H.* 13, 564; durch  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid und Alkali als  $\beta$ -Naphthalinsulfonyl-Derivat: ABDERHALDEN, *H.* 38, 558.

Quantitative Bestimmung durch Fällung in essigsaurer Lösung mit Mercuriacetat: NEUBERG, MAYER, *H.* 44, 503. Bestimmung im Harn: GASKELL, *C.* 1908 I, 681; vgl.: TÖL, *A.* 96, 251; LÖBISCH, *A.* 182, 234; NIEMANN, *A.* 187, 101; STADTHAGEN, *H.* 9, 133; GOLDMANN, BAUMANN, *H.* 12, 257; DELÉPINE, *J.* 1890, 2305; MESTER, *H.* 14, 110; UDRÁNSZKY, BAUMANN, *H.* 15, 87; BORISSOW, *H.* 19, 511; ABDERHALDEN, *H.* 38, 559; BÖDTKE, *H.* 45, 397.

Trennung von Tyrosin und anderen Aminosäuren durch Lösen in Ammoniak und fraktioniertes Fällern mit Eisessig: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 3, 15; ABDERHALDEN, *H.* 37, 491. Trennung von Tyrosin durch verschiedene Löslichkeit in verd. Salpetersäure: EMBDEN, *H.* 32, 96; durch Fällung des Cystins mit Phosphorwolframsäure: WINTERSTEIN, *H.* 34, 156. — Isolierung aus den Eiweißspaltungsprodukten: Man hydrolysiert die Proteine durch Kochen mit rauchender Salzsäure, entfärbt die Flüssigkeit durch Kochen mit Tierkohle, versetzt das Filtrat mit 33%iger Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion, filtriert nach mehreren Tagen das auskristallisierte Cystin und Tyrosin ab, löst in heißem 10%igem Ammoniak und setzt der abgekühlten Lösung Eisessig bis zur schwach alkalischen oder neutralen Reaktion zu; man filtriert das ausgeschiedene Tyrosin ab, fällt das Cystin durch Übersättigen der Lösung mit Eisessig und wiederholt den Trennungsprozeß, bis das erhaltene Cystin mit MILLONS Reagens keine Rotfärbung mehr gibt (ABDERHALDEN, *Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden*, Bd. II [Berlin, Wien 1910], S. 487).

Salze.  $\text{CuC}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ . *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Cystinlösung mit Kupferacetat oder beim Versetzen eines Gemisches einer ammoniakalischen Cystin- und Kupferlösung mit Essigsäure (MAUTHNER, *Z. B.* 42, 176) oder aus alkalischer Cystinlösung mit überschüssigem Kupfersulfat (NEUBERG, MAYER, *H.* 44, 502). Blaue sechseckige Täfelchen oder Nadeln (EMBDEN, *H.* 32, 94). Sehr wenig löslich in Wasser (MAU.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ . Weißes Pulver (NEU., MAY.). —  $\text{CdC}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ . Weißer Niederschlag. Löslich in Ammoniak, gibt beim Kochen damit langsam  $\text{CdS}$  (NEU., MAY.). —  $\text{Hg}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ . Weißer Niederschlag (NEU., MAY.). —  $2\text{HgC}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 + \text{HgCl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Man versetzt 1 Mol. Gew. Cystin in salzsaurer Lösung mit Quecksilberchlorid und hierauf mit Natriumacetat und so viel Normalalkali, wie zur Neutralisation der Salzsäure nötig ist (MAU.; vgl. NEU., MAY.). Nadeln; zersetzlich (MAU.). —  $2\text{Hg}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . *B.* Beim Fällern einer Lösung von l-Cystin in verd. Salpetersäure mit essigsauerm Quecksilberoxyd (MAU.; vgl. NEU., MAY.). Weißes Pulver. —  $\text{Hg}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 + \text{HgCl}_2$ . *B.* Beim Versetzen einer salzsauren l-Cystinlösung mit einem Gemisch von Quecksilberchlorid und Natriumacetat (MAU.; vgl. NEU., MAY.). Weißer Niederschlag. —  $\text{PbC}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ . Weißer Niederschlag. Löslich in Natronlauge (NEU., MAY.). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{HCl}$ . Prismen. Monoklin sphenoidisch (BECKE, *Z. Kr.* 19, 336; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 222). Wird von Wasser zersetzt (MAU.). — Phosphorwolframat. Langgezogene 5-seitige Tafeln (WINTERSTEIN, *H.* 34, 155).

[l-Cystin]-dimethylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus l-Cystin und Methylalkohol durch HCl; man zersetzt das Hydrochlorid mit Natriummethylat (E. FISCHER, SUZUKI, *H.* 45, 406). — Alkal. reagierender Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Gelbrotfärbung und Abgabe von  $\text{NH}_3$ . Wird durch Erhitzen mit Wasser nicht glatt, leicht aber durch Alkalien zu Cystin verseift. —  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{HCl}$ . *F.*: 173° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Methylalkohol, sehr wenig in Eisessig und heißem Benzol, fast unlöslich in Äther.  $[\alpha]_D^{20}$ : — 38,4° (0,83 g in 13,71 g Methylalkohol). — Phosphorwolframat. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Mineralsäuren. — Oxalat. Nadeln oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

[l-Cystin]-diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension des l-Cystins in Alkohol (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 3, 16). —  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 + 3\text{HCl}$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 185° unter Gasentwicklung.

**Mono-chloracetyl-l-cystin**  $C_6H_{11}O_6N_2ClS_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 24 g l-Cystin, gelöst in 200 ccm n-Natronlauge, mit 5,6 g Chloracetylchlorid und 50 ccm n-Natronlauge unter Kühlung, neben Bis-chloracetyl-l-cystin (E. FISCHER, GERNGROSS, *B.* 42, 1492). — Rechteckige Prismen oder langgestreckte rechteckige Plättchen (aus Wasser + Aceton). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 185° bis 190°. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in Methylalkohol. Leicht löslich in Alkalien, Ammoniak, verd. Mineralsäuren und wäßr. Pyridin.  $[\alpha]_D^{25}$ : —168,4° (in n-Salzsäure; 0,0884 g in 1,9039 g Lösung). — Wird durch heiße verd. Salzsäure rasch hydrolysiert.

**Bis-chloracetyl-l-cystin**  $C_{10}H_{14}O_6N_2Cl_2S_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Zu 2 g l-Cystin in 30 ccm n-Natronlauge fügt man 2,3 g Chloracetylchlorid und 20 ccm n-Natronlauge (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* 37, 4576). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus heißem Wasser); wasserfreie Blättchen oder Tafeln (aus Essigester + Äther-Petroläther) (E. F., S.; E. F., G., *B.* 42, 1495). Die wasserhaltige Verbindung sintert gegen 90°; wird beim Trocknen bei 80° unter 15 mm Druck und dann bei 108° wasserfrei (E. F., G.). Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 136° (E. F., G.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in Äther (E. F., S.; E. F., G.).  $[\alpha]_D^{25}$ : —120,3° (in Alkohol; 0,1521 g lufttrockene Subst. in 1,4965 g Lösung) (E. F., G.).

**Bis-[ $\alpha$ -brom-propionyl]-l-cystin**  $C_{11}H_{15}O_6N_2Br_2S_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ . *B.* Aus l-Cystin und dl- $\alpha$ -Brom-propionylbromid in n-Natronlauge (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* 37, 4578). — Ätherhaltige Nadeln (aus Essigester + Äther). Schmilzt ätherfrei bei 145–146,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Äther, Benzol und Petroläther; schwer in kaltem Wasser.

**Mono-[d- $\alpha$ -brom-isocaproonyl]-l-cystin**  $C_{11}H_{21}O_6N_2BrS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 10 g l-Cystin in 153 ccm n-Natronlauge mit 3 g [d- $\alpha$ -Brom-isocapronsäure]-chlorid und 16,5 ccm n-Natronlauge bei 0° (E. FISCHER, GERNGROSS, *B.* 42, 1490). — Plättchen (aus Methylalkohol), Nadelchen (aus wäßr. Pyridin). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 194° (Zers.). Wenig löslich oder unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, ziemlich schwer in sehr verd. kalter Salzsäure, leicht in heißer verd. und kalter konz. Salzsäure.  $[\alpha]_D^{25}$ : —130,2° (0,1515 g gelöst in 0,75 ccm n-Natronlauge und 2 ccm Wasser).

**Bis-[d- $\alpha$ -brom-isocaproonyl]-l-cystin**  $C_{16}H_{29}O_6N_2Br_2S_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S]_2$ . *B.* Man gibt zu einer Lösung von 6 g l-Cystin in 5 ccm n-Natronlauge abwechselnd in 8 Portionen 11,7 g [d- $\alpha$ -Brom-isocapronsäure]-chlorid und 62,5 ccm n-Natronlauge (E. F., G., *B.* 42, 1486). — Prismen (aus Essigester + Petroläther). *F.*: 121° bis 123° (korr.) (Gasentwicklung). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Pyridin, schwer in Äther, sehr wenig in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25}$ : —133,7° (in absol. Alkohol; 0,1512 g in 1,5012 g Lösung). — Gibt mit  $NH_3$  Di-l-leucyl-l-cystin.

**Bis-[ $\alpha$ -brom-isocaproonyl]-l-cystin**  $C_{16}H_{29}O_6N_2Br_2S_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S]_2$ . Möglicherweise Gemisch von Diastereoisomeren (vgl. E. FISCHER, GERNGROSS, *B.* 42, 1485). — *B.* Aus l-Cystin und dl- $\alpha$ -Brom-isocaproonylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* 37, 4580). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). Beginnt gegen 120° zu sintern, schmilzt allmählich bis 135° unter Zers. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Petroläther.

**Dicarbaminyl-l-cystin**, [ $\beta$ -Cystin]-N,N'-bis-[carbonsäureamid]  $C_6H_{14}O_6N_4S_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus l-Cystin und Kaliumcyanat in Gegenwart von Schwefelsäure (FRIEDMANN, *B. Pk. P.* 8, 18). —  $Ag_2C_2H_3O_4N_4S_2 + Ag_2O$ . Gelbes Pulver. —  $BaC_2H_3O_4N_4S_2 + H_2O$ . Amorph. Zerfließt an der Luft.

**Monoglycyl-l-cystin**  $C_8H_{13}O_6N_2S_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Aus Mono-chloracetyl-l-cystin und wäßr. 25%igem Ammoniak bei 70° im verschlossenen Gefäß (E. FISCHER, GERNGROSS, *B.* 42, 1494). — Amorph. Wird aus einer angesäuerten wäßr. Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt.

**Diglycyl-l-cystin**  $C_{10}H_{17}O_6N_2S_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Beim Erhitzen von Bis-chloracetyl-l-cystin mit 25%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 70° (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* 37, 4577). — Amorph. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther. Reagiert auf Lackmus sauer. Die wäßr. Lösung löst Kupferoxyd beim Kochen mit blauer Farbe.

**Dialanyl-l-cystin**  $C_8H_{13}O_6N_2S_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Bis-[ $\alpha$ -brom-propionyl]-l-cystin (s. o.) mit 25%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 50° (E. F., S., *B.* 37, 4579). — Prismen (aus Wasser). Fängt gegen 215° an, sich zu färben und zersetzt sich bei höhere

Temp. Schwer löslich in Wasser, noch viel schwerer in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. Leicht löslich in Mineralsäuren und in Alkalien.  $[\alpha]_D^{25}$ : — 192,8° (0,2164 g in 5,0868 g n-Salzsäure). — Gibt bei der Hydrolyse mit Pankreasferment l-Cystin (E. F., ABDERHALDEN, C. 1905 I, 923; H. 46, 71). Abbau im Organismus des Hundes: ABD., SAMUELY, H. 46, 187.

**Mono-[l-leucyl]-l-cystin**  $C_{12}H_{23}O_5N_3S_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus Mono-[d- $\alpha$ -brom-isocapro-nyl]-l-cystin mit wäbr. 25%igem Ammoniak bei 25° (E. F., GERNGROSS, B. 42, 1491). — Pulver. Färbt sich von 165° an und wird bei höherer Temp. dunkler, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol, fast unlöslich in Aceton, Äther und Essigester.

**Di-[l-leucyl]-l-cystin**  $C_{14}H_{24}O_6N_4S_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S]_2$ . B. Aus Bis-[d- $\alpha$ -brom-isocapro-nyl]-l-cystin und wäbr. 25%igem Ammoniak nach 6-tägiger Einwirkung bei 25° (E. FISCHER, GERNGROSS, B. 42, 1487). — Prismen (aus Wasser + Methylalkohol + Aceton oder Äther, oder aus Methylalkohol in Gegenwart von etwas Pikrinsäure). Färbt sich gegen 200° gelb, zersetzt sich bei höherer Temp. ohne zu schmelzen. Löslich in 6–7 Tln. heißem Wasser, unlöslich in Aceton, Alkohol und Äther.  $[\alpha]_D^{25}$ : — 141,4° (in n-Salzsäure; 0,0124 g in 0,5043 g Lösung).

**Dileucyl-l-cystin**  $C_{16}H_{26}O_6N_4S_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S]_2$ . Möglicherweise Gemisch von Diastereoisomeren (vgl. E. FISCHER, GERNGROSS, B. 42, 1485). — B. Durch 1-stdg. Erhitzen von Bis-[ $\alpha$ -brom-isocapro-nyl]-l-cystin (S. 510) mit 25%igem Ammoniak auf 70° (E. FISCHER, SUZUKI, B. 37, 4580). — Amorphes Pulver. Färbt sich nach vorherigem Sintern gegen 178° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Aceton, Äther und Benzol. — Gibt bei der Hydrolyse mit Pankreasferment l-Cystin (E. F., ABDERHALDEN, C. 1905 I, 923; H. 46, 72). Abbau im Organismus des Hundes: ABD., SAMUELY, H. 46, 187.

c) **Inaktive  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-propionsäure, dl-Serin**  $C_3H_7O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

B. Man läßt eine alkoh. Lösung von Glykolaldehyd mit alkoh. Ammoniak und wasserfreier Blausäure 24 Stdn. stehen, fügt wäbr. Salzsäure hinzu und engt die filtrierte Flüssigkeit ein (E. FISCHER, LEUCHS, C. 1902 I, 762; B. 35, 3792). Durch mehrstdg. Kochen des N-Benzoyl-serin-äthylesters  $C_8H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 920) mit verd. Schwefelsäure (ERLENMEYER jun., B. 35, 3770). — dl-Serin entsteht infolge Racemisierung des in den Proteinen enthaltenen l-Serins bei der Hydrolyse vieler Eiweißstoffe durch Säuren (vgl. E. FISCHER, JACOBS, B. 39, 2950; E. F., B. 40, 1501). So erhielt man dl-Serin: bei der Hydrolyse von Edestin (Syst. No. 4812) aus Hanf (ABDERHALDEN, H. 37, 502) oder aus Baumwolle (A., ROSTOSKI, H. 44, 272), von Serumalbumin (Syst. No. 4826) (A., H. 37, 497), Serumglobulin (Syst. No. 4828) (A., H. 44, 43), Blutfibrin (Syst. No. 4828) (A., VOITINOVICI, H. 52, 372); bei der hydrolytischen Spaltung mancher Protamine (Syst. No. 4833), namentlich des Salmisins (KOSSEL, DAKIN, H. 40, 566; 41, 413; TAYLOR, C. 1909 II, 1416) und des Clupeins (K., D., H. 40, 567; 41, 414); bei der Hydrolyse von Gelatine (Syst. No. 4836) (E. FISCHER, A., H. 42, 543), von Seidenfibroin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, H. 35, 221; A., RILLIET, H. 58, 340; A., BEHREND, H. 59, 237; A., BRAHM, H. 61, 258; A., SINGTON, H. 61, 260; A., BROSSA, H. 62, 130; A., SPACK, H. 62, 132), von Seidenleim (Sericin) (Syst. No. 4837) (CRAMER, J. pr. [1] 96, 76; E. F., SKITA, H. 35, 226; A., WORMS, H. 62, 143), von Keratin (Syst. No. 4837) (E. F., DÖRPINGHAUS, H. 36, 462; A., WELLS, H. 46, 31; A., LE COUNT, H. 46, 40; A., VOITINOVICI, H. 52, 350), von Oxyhämoglobin (Syst. No. 4840) (A., H. 37, 489; A., BAUMANN, H. 51, 401) und von Casein (Syst. No. 4845) (E. F., H. 39, 156). Weiteres über Bildung des dl-Serins bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe s. bei ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. IV, S. 523.

**Darst.** Man läßt Äthoxyacetaldehyd  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO$  (Bd. I, S. 818) mit methylalkoholischem Ammoniak 2–5 Tage stehen, gibt zu der farblosen Lösung wasserfreie Blausäure, läßt wieder 2–3 Tage stehen, bis die Flüssigkeit rotbraun wird, verseift das entstandene Aminonitril mit kalter konz. Salzsäure (D: 1,19) und führt die gebildete  $\beta$ -Äthoxy- $\alpha$ -amino-propionsäure durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in Serin über (LEUCHS, GEGER, B. 39, 2645). — Man kocht N-Benzoyl-serin-äthylester mit der 40-fachen Menge verd. Schwefelsäure (1:15), bis sich beim Erkalten keine Benzoesäure mehr abscheidet, filtriert, entfernt den Rest der Benzoesäure durch 6–8-maliges Schütteln mit Äther, setzt zur Flüssigkeit festes Bariumcarbonat, bis keine Schwefelsäurereaktion mehr auftritt und dampft die filtrierte Lösung im Vakuum auf ein kleines Vol. ein, worauf sich beim Erkalten Serin krystallinisch abscheidet (ERLENMEYER jun., STOOP, A. 337, 256). — Man kocht Seide mit Wasser, verdampft die filtrierte Lösung, bis eine 7–8%ige Seidenleimlösung entsteht, gibt  $\frac{1}{4}$  Vol. Schwefelsäure hinzu, kocht 24 Stdn. lang, übersättigt mit CaO und neutralisiert



das Filtrat während des Abdampfens von Zeit zu Zeit genau mit Schwefelsäure, worauf aus der hinreichend konz. Lösung zuerst Tyrosin und Gips, beim weiteren Eindampfen Serin und zuletzt etwas Leucin krystallisieren; man löst das Serin in 40 Tln. kaltem Wasser, filtriert vom Tyrosin ab, fällt mit einigen Tropfen Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak den gelösten Kalk und dampft zur Krystallisation ein (CRAMER, *J. pr.* [1] 96, 93).

Blättchen (aus Wasser) (E. FISCHER, LEUCHS, *B.* 35, 3792). Monoklin prismatisch (HAUSHOFFER, *J.* 1880, 779; ERLENMEYER jun., STOOPE, *A.* 337, 257; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 221). Bräunt sich bei 225°; F: 246° (korr.) (Gasentwicklung) (E. F., L.). Löslich in 32 Tln. Wasser bei 10° und in 24,2 Tln. bei 20° (CRAMER, *J. pr.* [1] 96, 94); löslich in 23,13 Tln. Wasser von 20° (E. F., L.). Unlöslich in Alkohol und Äther (CRA.). — dl-Serin läßt sich in Form seines N-p-Nitro-benzoyl-Derivats mit Chinin oder Brucin in die akt. Komponenten spalten (E. FISCHER, JACOBS, *B.* 39, 2942). — Bei oxydativem Abbau durch Einw. des elektrischen Gleichstromes (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 277), bei der Oxydation durch Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat (N., *Bio. Z.* 20, 534), oder beim Erwärmen der Lösung, welche mit 1 Mol.-Gew. unterchlorigsaurem Natrium in Wasser in der Kälte entsteht (LANGHELD, *B.* 42, 2372; D. R. P. 226226; C. 1910 II, 1104), wird Glykolaldehyd gebildet. Serin gibt mit  $FeCl_3$  Rotfärbung (ER., *B.* 35, 3769). Wird von salpetriger Säure in Glycerinsäure übergeführt (CR., *J. pr.* [1] 96, 97). Wird durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor bei 120–125° zu Alanin reduziert (E. F., L.). Wird von kochendem Barytwasser sehr schwer zersetzt unter Entwicklung von  $NH_3$  (BAUMANN, *B.* 15, 1735). Liefert mit Benzoylchlorid in ausgeprägt alkal. Lösung das N-Monobenzoyl-derivat (Syst. No. 920), in ganz schwach alkal. Lösung auch das O,N-Dibenzoyl-derivat (Syst. No. 920) (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* 56, 297; C. 1908 II, 684). Bei der Vergärung von dl-Serin durch Hefe in Gegenwart von Zucker bleibt d-Serin zurück (EHRlich, WENDEL, *C.* 1908 I, 1633). Ist — im Gegensatz zum Isoserin — ein ausgezeichnete Nährstoff für Schimmelpilze (EMMERLING, *B.* 35, 2289). Bei der Zers. durch Fäulnisbakterien entstehen Ameisensäure und Propionsäure (BRASCH, *Bio. Z.* 22, 405). — Serin schmeckt im Gegensatz zu Isoserin stark süß (E. F., *B.* 35, 2662 Anm.; E. F., L.).

Zum Nachweis des Serins eignet sich das  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-Derivat (E. FISCHER, BERGELL, *B.* 35, 3784; E. F., *B.* 39, 597). Zur Isolierung aus den Proteinen mit Hilfe der Ester-Methode vgl.: E. FISCHER, DÖRFINGHAUS, *H.* 36, 472; E. F., *H.* 39, 156.

$Cu(C_3H_5O_3N)_2$ . Tiefblaue Krystalle (CRAMER, *J. pr.* [1] 96, 95). —  $C_3H_7O_3N + HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (CR.). —  $C_3H_7O_3N + HNO_3$ . Nadeln. Sehr leicht löslich (CR.).

Inaktive  $\beta$ -Äthoxy- $\alpha$ -amino-propionsäure, Äthyläther-dl-serin  $C_5H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Man läßt auf Äthoxyacetaldehyd methylalkoholisches Ammoniak und darauf wasserfreie Blausäure einwirken und verseift das entstandene Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure (LEUCHS, GEIGER, *B.* 39, 2645). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). Färbt sich bei 230°, schmilzt bei 256° (korr.) unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. Die wäßr. Lösung schmeckt süß, reagiert gegen Lackmus schwach sauer. — Gibt, trocken erhitzt, schwache Pyrrolreaktion. Wird durch  $HBr$  in Serin und  $C_2H_5Br$  gespalten. —  $Cu(C_5H_{11}O_3N)_2$ . Hellblau; löslich in 300 Tln. heißem Wasser.

Inaktiver  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-propionsäure-methylester, dl-Serin-methylester  $C_4H_7O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dl-Serin, Methylalkohol und Chlorwasserstoff; man verdampft unterhalb 50° unter geringem Druck, zersetzt das entstandene Hydrochlorid durch eine 2%ige Lösung von Natrium in Methylalkohol und verdampft das Filtrat unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* 38, 4193). — Alkalisch reagierender Sirup. Geht beim Stehen oder 2–3-stdg. Erhitzen auf 35–40° in ein Gemisch der beiden diastereoisomeren inakt. Serinanhydride A und B  $HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CO$

$CO \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$  (Syst. No. 3637) über. —  $C_4H_7O_3N + HCl$ . Schiefe sechseckige Tafeln oder zugespitzte Prismen (aus Methylalkohol + Äther). F: 114° (korr.); zersetzt sich bei höherer Temp. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther.

Inaktiver  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -[carbomethoxy-amino]-propionsäure-äthylester, N-Carbomethoxy-dl-serin-äthylester  $C_7H_{13}O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man stellt aus dl-Serin, absol. Alkohol und  $HCl$  salzsauren dl-Serin-äthylester dar, zerlegt ihn mit verd. Natronlauge und behandelt dann mit Chlorameisensäuremethylester und Natriumcarbonat (LEUCHS, GEIGER, *B.* 39, 2647). — Fast farblose, dicke Flüssigkeit.  $K_{p1}$ : 181–182°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Inaktives Seryl-serin  $C_8H_{15}O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Man schüttelt das aus dl-Serinmethylester durch Stehen oder Erhitzen auf 30–40° entstandene Gemisch der beiden stereoisomeren inakt. Serinanhydride (Syst. No. 3637) mit

n-Natronlauge, neutralisiert nach 3 Stdn. mit Essigsäure, klärt durch Schütteln mit Tierkohle, dampft auf dem Wasserbad zum dünnen Sirup ein, verreibt mit absol. Alkohol, kocht die filtrierte krystallinische Masse nochmals mit absol. Alkohol aus und reinigt durch wiederholtes Lösen in wenig heißem Wasser und Füllen mit Alkohol (E. FISCHER, SUZUKI, B. 38, 4195). — Breite zugespitzte Blätter. Wird bei 200° braun, zersetzt sich bei 210° (korr.) unter Schäumen. Leicht löslich in warmem Wasser, sehr wenig in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert sauer und löst CuO in der Wärme mit blauer Farbe.

**Inakt. 2-Amino-propanthiol-(3)-säure, inakt.  $\beta$ -Mercapto- $\alpha$ -amino-propionsäure, inakt. [ $\beta$ -Amino- $\beta$ -carboxy-äthyl]-mercaptan, dl-Cystein  $C_3H_7O_2NS = HS \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von inakt. Cystin (welches durch Erhitzen von l-Cystin mit Salzsäure erhalten wurde) mit Zinn und Salzsäure (NEUBERG, MAYER, H. 44, 508). Durch Kochen von N-Benzoyl-cystein-äthylester (Syst. No. 920) mit konz. Salzsäure (ERLENMEYER jun., B. 36, 2721; E., STROOP, A. 337, 261). — Mikrokrystallinisch. — Gibt die Reaktionen des l-Cysteins (vgl. S. 506) (N., M.). Nach HEFFTER (C. 1907 II, 822) ist dl-Cystein leichter autoxydabel als l-Cystein und spaltet im Gegensatz zu l-Cystein beim Kochen der wäßr. Lösung leicht  $H_2S$  ab (H.). — Hydrochlorid. Kleinkrystallinisch (aus Wasser). Gibt in wäßr. Lösung mit  $FeCl_3$  Blaufärbung, welche infolge Oxydation zu Cystin bald verschwindet (E., S.). —  $2C_3H_7O_2NS + 3HgCl_2$ . Leicht veränderlich (E., S.).**

**Präparate von inaktivem Cystin  $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .**

a) Durch Oxydation von dl-Cystein erhaltenes Cystin. B. Man leitet durch die ammoniakalische wäßr. Suspension von dl-Cystein Luft und säuert die entstandene Lösung mit Essigsäure an (ERLENMEYER jun., B. 36, 2721; E., STROOP, A. 337, 262). Man erhitzt das salzsaure Salz der inakt.  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -amino-propionsäure mit einer wäßr. Lösung von Bariumhydrosulfid im geschlossenen Rohr auf 100° und oxydiert das Produkt in wäßr. Ammoniak mit Luft (E. FISCHER, RASKE, B. 41, 895). — Nadeln oder Prismen (aus Ammoniak durch Essigsäure). In Ammoniak ungefähr dreimal so leicht löslich als l-Cystin (E. F., R.). Löslich in heißen Alkaliacetatlösungen (E., S.).

b) Durch Inaktivierung des l-Cystins erhaltenes Cystin. B. Durch Erhitzen von l-Cystin mit der 15–20-fachen Menge Salzsäure (D: 1,124) in geschlossenem Rohr auf 165° während 12–15 Stdn. (NEUBERG, MAYER, H. 44, 504; vgl. MÖRNER, H. 28, 605; 34, 208). — Tyrosinähnliche Nadeln. Zersetzt sich bei 260°; dreimal so leicht löslich als l-Cystin, nämlich in 3070 Tln. Wasser (bei 19°) (N., MAY.). — *Aspergillus niger* hinterläßt ein Gemisch von d-Cystin und inakt. Cystin (N., MAY.).

### 3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_4H_9O_3$ .

1. **Aminoderivate der Butanol-(2)-säure-(1)  $C_4H_9O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .**

**3-Amino-butanol-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-buttersäure,  $\beta$ -Methyl-isoserin  $C_4H_9O_3N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (vgl. auch S. 515, No. 4). B. Entsteht neben  $\alpha$ , $\beta$ -Diamino-buttersäure aus  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom-buttersäure mit konz. Ammoniak bei 120° im geschlossenen Gefäß (NEUBERG, Bio. Z. 1, 296; C. 1906 II, 766). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°. 10 ccm Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,5278 g. —  $CuC_4H_7O_3N$ . Himmelblaues Pulver (aus konz. wäßr. Lösung durch Alkohol).**

**4-Dimethylamino-butanol-(2)-säure-hydroxymethylat,  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -dimethyl-amino-propan- $\alpha$ -carbonsäure-hydroxymethylat,  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylat, Carnitin (Novain)  $C_7H_{17}O_4N = (CH_3)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  bezw. zugehöriges Anhydrid,  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-buttersäure-methylbetain  $C_7H_{17}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH$ .**

Zur Konstitution vgl.: KRIMBERG, H. 48, 418; 50, 372; 58, 514; 55, 466; ENGELAND, B. 42, 2459. — V. Carnitin findet sich im lebenden Muskel (KRIMBERG, H. 48, 416), daher auch in LIEBIGS Fleischextrakt (GULEWITSCH, KRI., H. 45, 326; KUTSCHER, C. 1905 II, 1550); auch im Harn von Hunden, die mit LIEBIGS Fleischextrakt gefüttert wurden (KU., LOHMANN, H. 48, 1). — B. Aus Oblitin (S. 514) durch Bakterien (KU., H. 48, 331). — Isolierung aus Fleischextrakt: GU., KRI.; KU., C. 1905 II, 1550; KRI., H. 55, 479; ENGELAND, C. 1909 I, 566; aus frischem Fleisch: KRI., H. 48, 416. Ist in Wasser sehr leicht löslich (GULEWITSCH, KRIMBERG, H. 45, 329). Reagiert stark alkalisch (GU., KRI.). In salzsaurer und salpetersaurer Lösung linksdrehend (GU., KRI.; KRI., H. 50, 369, 371; 55, 474). — Verhalten zu Fällungsreagenzien: GU., KRI., H. 45, 326; KUTSCHER, C. 1906 II, 147. — Läßt sich durch Oxydation mit Calciumpermanganat in soda-

alkalischer Lösung in  $\beta$ -Dimethylamino-propionsäure-methylbetain (S. 403) überführen (ENGELAND, B. 42, 2461). Liefert bei der Reduktion mit siedender konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor  $\gamma$ -Dimethylamino-buttersäure-methylbetain (S. 414) (KRI., H. 53, 516). — Wird beim Erhitzen der wäBr. Lösung mit Barythydrat unter Bildung von Trimethylamin gespalten (Kv., H. 49, 47; KRI., H. 49, 91); daneben entstehen Säuren, vielleicht Crotonsäure (Kv., H. 49, 484), ferner Bernsteinsäure (Kv., H. 50, 250). Carnitin läßt sich durch Eindampfen mit salzsäurehaltigem Alkohol in Oblitin (s. u.) überführen (KRI., H. 56, 419; vgl. E., B. 42, 2458; KRI., B. 42, 3879). — Physiologische Wirkung: Kv., LOHMANN, C. 1906 II, 1448. Verhalten im tierischen Stoffwechsel: E., C. 1909 I, 566.

Salze. Über das salzsaure und salpetersaure Salz vgl.: GULEWITSCH, KRIMBERG, H. 45, 329; KRI., H. 50, 368, 369, 371; 55, 474. — Phosphorwolframsaures Salz. Mikroskopische Nadeln oder schmale Täfelchen (aus Wasser) (KRI., H. 50, 368). —  $C_7H_{15}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Hellgelbe Nadelchen oder orangefarbene Nadeln bezw. Prismen (aus heißem Wasser bei langsamem Erkalten). F: 153–154° (vgl. KUTSCHER, C. 1905 II, 1550; H. 48, 332; Kv., LOHMANN, H. 48, 3; KRI., H. 48, 416, 418; 50, 370). —  $C_7H_{15}O_3N + 2 HgCl_2$ . Nadeln (aus heißem Wasser). F: 204–205° (Zers.) (KRI., H. 49, 91; 50, 366; 55, 475). —  $C_7H_{15}O_3N \cdot Cl + 6 HgCl_2$ . Unregelmäßig zusammengewachsene Täfelchen (aus heißem Wasser). Schmilzt von 211–215° an, zersetzt sich bei höherem Erhitzen (KRI., H. 50, 365). —  $2 C_7H_{15}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangerote Prismen (aus heißem 80%igem Alkohol). Schmilzt bei 214–218° unter starker Zers. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol (GULEWITSCH, KRI., H. 45, 328).

$\alpha$ -Acetoxy- $\gamma$ -dimethylamino-buttersäure-chlormethylat, salzsaures Acetylcarnitin  $C_9H_{19}O_4NCl = (CH_3)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus Oblitinchlorid (s. u.) und Acetylchlorid auf dem Wasserbad (ENGELAND, B. 42, 2460). —  $2 C_9H_{19}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$ . Hellorangefarbene Krystalle (aus Wasser). F: 199°; zersetzt sich bei 201°.

$\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-buttersäure-äthylester-hydroxymethylat, Carnitin-äthylester, Oblitin  $C_9H_{19}O_4N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. KRIMBERG, B. 42, 3879. — B. Das Chlorid entsteht aus Carnitin mit HCl-haltigem Alkohol auf dem Wasserbade (KRI., H. 56, 418; ENGELAND, B. 42, 2458). Gewinnung aus LIEBIG'S Fleischextrakt: KUTSCHER, C. 1905 II, 1550; vgl. Kv., H. 48, 333. — Verhalten zu Fällungsreagenzien: Kv., C. 1906 II, 147. Das Chlorid gibt mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade salzsaures Acetylcarnitin (E.). — Bei der Einw. von Bakterien auf Oblitin entsteht Carnitin (Kv., H. 48, 331). Physiologische Wirkung: Kv., LOHMANN, C. 1906 II, 1448. — Salze. Chlorid. Hygroskopische Nadeln (Kv., C. 1906 II, 147). — Chloraurat. Hellgelbe Blätter F: 107° (Kv., H. 48, 332). —  $2 C_9H_{19}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$ . (Vgl. E., B. 42, 2459; KRI., B. 42, 3879). Hellrote Oktaeder und Blättchen (aus Wasser) (Kv., C. 1905 II, 1550); orangerote Täfelchen und Nadelchen (aus Wasser); F: 220–222° (Zers.) (KRI., H. 56, 420). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (KRI., H. 56, 420; E.).

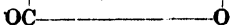
## 2. Aminoderivat der Butanol-(3)-säure-(1) $C_4H_9O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-butanol-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-buttersäure  $C_4H_9O_3N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  (vgl. auch S. 515, No. 4). B. Durch Reduktion des Reaktionsprodukts aus  $N_2O_4$  und Crotonsäureäthylester, Crotonsäure oder Isocrotonsäure mit Zinn und Salzsäure (JEGOROW, ZH. 35, 472; C. 1903 II, 554). — Krystalle mit  $\frac{1}{2} H_2O$ , das bei 100–103° entweicht. F: 229–230° (Zers.). 1 Tl. löst sich bei 14° in 2,8 Tln. Wasser; leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor entsteht  $\alpha$ -Amino-buttersäure. — Ammoniumsalz. F: 246° (Zers.). —  $C_4H_9O_3N + HCl$ . F: 147–150°.

## 3. Aminoderivat der Butanol-(4)-säure $C_4H_9O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-butanol-(4)-säure,  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -amino-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -amino-buttersäure  $C_4H_9O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Hydrobromid des Lactons (Syst. No. 2843) entsteht durch 7-stdg. Kochen von  $\gamma$ -Phenoxy- $\alpha$ -aminobuttersäure mit der 4-fachen Menge 48%iger Bromwasserstoffsäure; durch Schütteln seiner wäBr. Lösung mit  $\frac{1}{4}$  Mol.-Gew. Silbercarbonat, Fällung des Silbers aus dem Filtrat mit  $H_2S$  und Einengen der Lösung auf dem Wasserbade erhält man die freie  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -aminobuttersäure (E. FISCHER, BLUMENTHAL, B. 40, 109). Das Hydrochlorid des Lactons entsteht aus dem Lacton des  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -phthalimido-äthylmalonsäure-monoäthylesters

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} N \cdot \alpha(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2$  (Syst. No. 3219) durch Behandlung mit Natronlauge



und nachfolgendes Eindampfen mit konz. Salzsäure (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* 56, 255, 273, 279; *C.* 1908 II, 683). — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen  $187^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung zu einem rotbraunen Öl (E. F., B.); schmilzt bei raschem Erhitzen auf  $207^\circ$  (MAQUENNESCHER Block) sofort, bei  $200^\circ$  in wenigen Sekunden (S., A.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther; sehr leicht löslich in kalter verd. Salzsäure; reagiert in wäbr. Lösung auf Lackmus schwach sauer (E. F., B.). — Beim Eindampfen der salzsauren Lösung entsteht das Hydrochlorid des entsprechenden Lactons (E. F., B.). Liefert mit Benzoylchlorid in ausgeprägt alkal. Lösung das N-Monobenzoylderivat (E. F., B.; S., A., *H.* 56, 262, 294; *C.* 1908 II, 684), in schwach alkal. Lösung hauptsächlich das O.N-Dibenzoylderivat (S., A., *H.* 56, 263, 296; *C.* 1908 II, 684). — Schmeckt süß (E. F., B.; S., A.). —  $Cu(C_4H_8O_3N)_2$ . Dunkelblaue Prismen (aus Wasser) (E. F., B.).

#### 4. Aminoderivate von Butanolsäuren mit unbekannter Hydroxylstellung.

**3-Amino-butanol-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-buttersäure**  $C_4H_8O_3N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  oder **2-Amino-butanol-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-buttersäure**  $C_4H_8O_3N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  (vgl. auch S. 513, No. 1 und S. 514, No. 2).

*B.* Aus  $\beta$ -Methyl-glycidssäure  $CH_3 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{|}{CH}} \cdot CH \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2572) und konz. Ammoniak bei  $100^\circ$  (MELIKOW, *A.* 234, 207). — Schiefe Prismen. 1 Tl. Säure löst sich bei  $15^\circ$  in 25,2 Tln. und bei  $23^\circ$  in 8,1 Tln. Wasser. Schmeckt süß. — Ammoniumsalz. Nadelförmige Prismen. Leicht löslich in Wasser.

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylamino-buttersäure  $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  oder  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methylamino-buttersäure  $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Methyl-glycidssäure und konz. Methylaminlösung bei  $100^\circ$  (ZELINSKY, *Ж.* 16, 687; *B.* 18, Ref., 105). — Krystalle (aus Wasser). Löst sich bei  $12^\circ$  in 1,8 Tln. Wasser. Schmeckt süßlich.

#### 5. Aminoderivate der Methylpropanol-(2)-säure $C_4H_8O_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CO_2H$ .

**3-Amino-methylpropanol-(2)-säuren,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-propan- $\beta$ -carbon-säuren,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-isobuttersäuren,  $\alpha$ -Methyl-isoserine**  $C_4H_8O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-isobuttersäure, d- $\alpha$ -Methyl-isoserin**  $C_4H_8O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Löst man 78 g N-Benzoyl-dl- $\alpha$ -methyl-isoserin  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 920) und 141 g trockenes Brucin in 1200 ccm heißem absol. Alkohol, so krystallisiert beim längeren Stehen der erkalteten Lösung das Brucinsalz des N-Benzoyl-d- $\alpha$ -methyl-isoserins aus; man verdampft die Mutterlauge unter vermindertem Druck, zersetzt das zurückbleibende rohe Brucinsalz des N-Benzoyl-l- $\alpha$ -methyl-isoserins durch Natronlauge und löst 20 g des rohen (noch Racemkörper enthaltenden) N-Benzoyl-l- $\alpha$ -methyl-isoserins mit 35 g Chinin in 800 ccm heißem Wasser; beim Erkalten scheidet sich das Chininsalz des N-Benzoyl-l- $\alpha$ -methyl-isoserins aus. Die Alkaloidsalze der akt. N-Benzoyl- $\alpha$ -methyl-isoserine zersetzt man durch Natronlauge; dann hydrolysiert man die akt. N-Benzoyl- $\alpha$ -methyl-isoserine durch Kochen mit 30%iger Bromwasserstoffsäure (KAY, *A.* 362, 327, 331). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Zers. gegen  $230^\circ$ ; löslich in weniger als 2 Tln. kalten Wassers; ziemlich leicht löslich in heißem Methylalkohol, weniger in heißem Alkohol;  $[\alpha]_D^{25} = +4,34^\circ$  (0,7757 g in 7,7490 g wäbr. Lösung) (K., *A.* 362, 331). — Gibt in wäbr. Bromwasserstoffsäure mit Nitrosylbromid rechtsdrehende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy-isobuttersäure (Bd. III, S. 318) (K., *Soc.* 95, 561). — Hydrobromid. Krystallinische federartige Masse. Löslich in kaltem Alkohol (K., *A.* 362, 330).

b) **Links-drehende  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-isobuttersäure, l- $\alpha$ -Methyl-isoserin**  $C_4H_8O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* siehe bei d- $\alpha$ -Methyl-isoserin. — Gleicht in seinen Eigenschaften dem d- $\alpha$ -Methyl-isoserin;  $[\alpha]_D^{25} = -4,15^\circ$  (0,7660 g in 7,6374 g wäbr. Lösung) (KAY, *A.* 362, 331).

c) **Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-isobuttersäure, dl- $\alpha$ -Methyl-isoserin**  $C_4H_8O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methyl-glycidssäure  $H_2C \overset{\text{O}}{\underset{|}{C}} (CH_3) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2572) mit konz. Ammoniak auf  $100^\circ$  (MELIKOW, *A.* 234,

217). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy-isobuttersäure mit konz. wäßr. Ammoniak auf 110–120° (FOURNEAU, *Bl.* [4] 5, 230). Durch Reduktion des Reaktionsprodukts aus  $N_2O_4$  und Methacrylsäure mit Zinn und Salzsäure (JEGOROW, *Zh.* 35, 482; *C.* 1908 II, 555). — Prismen (M.; J.), Blättchen (F.) (aus Wasser). Schmilzt nach J. bei 276° unter Zers., zersetzt sich nach F. bei 281°, ohne zu schmelzen. 1 Tl. löst sich bei 15° in 182 Tln. (M.), in 164,3 Tln. (J.) Wasser; löslich in ca. 70 Tln. kalten Wassers (F.), ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (J.); unlöslich in Alkohol und Aceton (F.). Schmeckt nicht süß (M.; J.; F.). — Ammoniumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (M.). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Krystalle. Wird durch Wasser zum Teil dissoziiert (F.; vgl. M.). F: 132–134° (J.). —  $2C_4H_9O_3N + H_2SO_4$ . Blättchen. In Wasser ohne sichtliche Zers. löslich (F.). —  $2C_4H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Tafeln. F: 199–200° (J.).

**Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-isobuttersäure-äthylester, dl- $\alpha$ -Methyl-isoserin-äthylester**  $C_6H_{13}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Esterifizieren der freien Säure mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff und Zers. des resultierenden Hydrochlorids durch die berechnete Menge 10%iger Natronlauge in Gegenwart von Äther unter Eiskühlung (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 198306; *C.* 1908 I, 1956; FOURNEAU, *Bl.* [4] 5, 231). — Hygroskopische Nadeln. Schmilzt unterhalb 60°.  $K_{p_{15}}$ : 107°. Löslich in Äther und Chloroform (F.). — Wird durch Wasser, und zwar bereits durch die Luftfeuchtigkeit verseift. Läßt sich durch KNCO in einen Harnstoff überführen, der beim Erhitzen mit Salzsäure 5-Oxy-2,4-dioxo-5-methyl-pyrimidinhexahydrid (Syst. No. 3636) liefert. —  $C_6H_{13}O_3N + HCl$ . Weiße Nadeln. F: 110–112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

**Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylamino-isobuttersäure**  $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy-isobuttersäure mit Methylamin, neben einer Säure  $CH_3 \cdot N[CH_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H]_2$  (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 198306; *C.* 1908 I, 1957; FOU., *Bl.* [4] 5, 234, 235). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 247° bis 248° (MAQUENNEscher Block). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther. Neutral gegen Lackmus. Schmeckt süß.

**Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylamino-isobuttersäure-äthylester**  $C_7H_{15}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der freien Säure (s. o.) durch absol. Alkohol und HCl (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* 1908 I, 1957; FOU., *Bl.* [4] 5, 235). — Flüssig.  $K_{p_{35}}$ : 112°;  $K_{p_{50}}$ : 105°;  $K_{p_{17}}$ : 95°. Löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser sehr rasch verseift.

**Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylamino-isobuttersäure-methylamid**  $C_6H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy-isobuttersäure-äthylester und Methylamin in Benzol oder Alkohol (FOU., *Bl.* [4] 5, 236). — Flüssig.  $K_{p_{31}}$ : 157°.

**Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure**  $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch eintägiges Erhitzen von  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy-isobuttersäure mit 3 Mol. Gew. Dimethylamin in Benzol im geschlossenen Rohr (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* 1908 I, 1956; FOU., *Bl.* [4] 5, 236). — Hygroskopische Tafeln (aus Alkohol + Aceton). F: 174°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. Neutral gegen Lackmus. Schmeckt glycerinartig süß.

**Chloralderivat der inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure**  $C_8H_{19}O_4NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CH(OH) \cdot CCl_2] \cdot CO_2H$ . B. Durch längeres Stehenlassen seines Propylesters (S. 517) an feuchter Luft (P. FR., FOU., D. R. P. 203643; *C.* 1908 II, 1753). — Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

**Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-methylester**  $C_7H_{17}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Analog dem Äthylester (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* 1908 I, 1956; FOU., *Bl.* [4] 5, 237, 238). — Flüssig.  $K_{p_{35}}$ : 107–108°;  $K_{p_{50}}$ : 84°.

**Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylester**  $C_8H_{17}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Esterifizieren der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure mit Alkohol und HCl (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* 1908 I, 1957; FOU., *Bl.* [4] 5, 237). Durch Behandlung des aus Dimethylaminoaceton und HCN sich bildenden (nicht isolierten)  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-nitrils mit Alkohol und HCl (FOU.). Aus  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy-isobuttersäure-äthylester und Dimethylamin in Benzol bei 110° (FOU.). — Farblose bewegliche Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch.  $K_{p_{35}}$ : 108°;  $K_{p_{15}}$ : 85°. Löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln.

**Chloralderivat des inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylesters**  $C_9H_{19}O_4NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CH(OH) \cdot CCl_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von wasserfreiem Chloral auf  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylester (P. FR., FOU., D. R. P. 203643; *C.* 1908 II, 1753). — Viereckige Prismen (aus Petroläther). F: 66–67°.

Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 181—182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton.

Inakt.  $\alpha$ -Isovaleryloxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylester  $C_{13}H_{25}O_4N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylester und Isovalerylchlorid in Benzollösung (P. FR., Fou., D. R. P. 198306, 202167; C. 1908 I, 1957, 1908 II, 1219; Fou., Bl. [4] 5, 238, 239). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Fischgeruch.  $Kp_{20}$ : 143—145°. Unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 136—138°.

Inakt.  $\alpha$ -[ $\beta$ -Brom-isovaleryl-oxy]- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylester  $C_{13}H_{24}O_4NBr = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorigen Verbindung (P. FR., Fou., D. R. P. 202167; C. 1908 II, 1219, 1220; Fou., Bl. [4] 5, 238, 240). — Hydrochlorid. Prismen (aus Aceton). F: 142°.

Inakt.  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-n-capronyl-oxy]- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylester  $C_{14}H_{26}O_4NBr = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CO \cdot CHBr \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylester und  $\alpha$ -Brom-n-capronsäure-chlorid in Benzol (P. FR., Fou., D. R. P. 202167; C. 1908 II, 1219, 1220; Fou., Bl. [4] 5, 238, 240). — Hydrochlorid. Quadratförmige Tafeln (aus Aceton + Äther). Sintert gegen 129°; F: 134°.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-propylester  $C_{12}H_{20}O_4N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Analog dem  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylester (P. FR., Fou., D. R. P. 198306; C. 1908 I, 1957; Fou., Bl. [4] 5, 237, 238). —  $Kp$ : 196°;  $Kp_{15}$ : 94°.

Chloralderivat des inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-propylesters  $C_{11}H_{20}O_4NCl_3 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3] \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Stehenlassen eines Gemisches von  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-propylester mit wasserfreiem Chloral bei niedriger Temperatur (P. FR., Fou., D. R. P. 203643; C. 1908 II, 1753). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65°. — Bei mehrtägigem Stehen an feuchter Luft tritt Verseifung zum Chloralderivat der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure ein.

Inakt.  $\alpha$ -Isovaleryloxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-propylester  $C_{14}H_{27}O_4N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-propylester und Isovalerylchlorid oder -bromid in Benzollösung (P. FR., Fou., D. R. P. 198306, 202167; C. 1908 I, 1957; II, 1220; Fou., Bl. [4] 5, 238, 241). — Farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von schwachem, an geräucherte Fische erinnerndem Geruch.  $Kp_{15}$ : 148—150°. Unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Äther + Aceton). F: 119—120° (P. FR., Fou., D. R. P. 202167; C. 1908 II, 1220). —  $C_{14}H_{27}O_4N + HBr$  (Quietol). (Vgl. P. FR., Fou., D. R. P. 198306, 202167; C. 1908 I, 1957; II, 1220; Fou., C. 1908 II, 400; Bl. [4] 5, 241; vgl. auch C. 1908 II, 433). Weiße Nadeln. F: 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aceton und Benzol. Hat brennenden Geschmack. Wird als Antineuralgicum und Hypnoticum verwendet.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-isoamylester  $C_{11}H_{23}O_4N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$ . B. Analog dem  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylester (P. FR., Fou., D. R. P. 198306; C. 1908 I, 1957; Fou., Bl. [4] 5, 237, 238). —  $Kp_{15}$ : 120°. Fast unlöslich in Wasser.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-amid  $C_6H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylester und alkoh. Ammoniak bei 120° (Fou., Bl. [4] 5, 238). — Nadeln. F: 102°. Schwer löslich in Benzol, ziemlich in kaltem Aceton, leicht in Wasser, Alkohol und heißem Aceton.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diäthylamino-isobuttersäure  $C_8H_{17}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy-isobuttersäure mit Diäthylamin (P. FR., Fou., D. R. P. 198306; C. 1908 I, 1957). — Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: ca. 223°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Besitzt ausgeprägt süßen Geschmack.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diäthylamino-isobuttersäure-äthylester  $C_{10}H_{21}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure (s. o.) mit Alkohol und HCl (P. FR., Fou., D. R. P. 198306; C. 1908 I, 1957). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem äpfelartigen Geruch.  $Kp_{20}$ : 212°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien.

Inakt.  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-isovaleryl-oxy]- $\beta$ -diäthylamino-isobuttersäure-äthylester  $C_{15}H_{29}O_4NBr = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von  $\alpha$ -Brom-isovalerylchlorid auf  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diäthylamino-isobuttersäure-äthylester in Benzol-Lösung (P. FR., Fou., D. R. P. 202167; C. 1908 II, 1220). — Flüssig. Nicht destillierbar. — Hydrochlorid. Hygroskopische Blättchen (aus Aceton + Äther). F: ca. 54°. Hat bitteren und brennenden Geschmack.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -isovalerylamino-isobuttersäure-äthylester, N-Isovaleryl-dl- $\alpha$ -methyl-isoserin-äthylester  $C_{11}H_{21}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot$

$C_2H_5$ . B. Aus dem Hydrochlorid des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-isobuttersäure-äthylesters und Iso-valerylchlorid in Gegenwart von  $NaHCO_3$  (FOURNEAU, Bl. [4] 5, 233). — Sirupöse Flüssigkeit.  $Kp_{21}$ : 194–196°. Unlöslich in Wasser.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[ $\alpha$ -brom-isocapronyl-amino]-isobuttersäuren, inakt. N-[ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]- $\alpha$ -methyl-isoserine  $C_{10}H_{19}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen A und B (die erste in überwiegender Menge) aus dl- $\alpha$ -Methyl-isoserin und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge (KAY, A. 362, 356).

a) Inakt. N-[ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]- $\alpha$ -methyl-isoserin A. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 173° (korr.); ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, heißem Chloroform und Benzol, weniger in Äther, fast unlöslich in Petroläther (K.).

b) Inakt. N-[ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]- $\alpha$ -methyl-isoserin B. Platten. F: 125° bis 126° (korr.); in heißem Wasser und den übrigen Lösungsmitteln leichter löslich als die A-Form (K.).

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[carbäthoxy-amino]-isobuttersäure-äthylester, N-Carbäthoxy-dl- $\alpha$ -methyl-isoserin-äthylester, dl- $\alpha$ -Methyl-isoserin-äthylester-N-carbonsäure-äthylester  $C_9H_{17}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-isobuttersäure-äthylester (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 198306; C. 1908 I, 1956; Fou., Bl. [4] 5, 232). —  $Kp_{16}$ : 164–165°. Löslich in Wasser.

dl- $\alpha$ -Methyl-isoserin-äthylester-N-carbonsäurepropylester  $C_{10}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Hydrochlorid des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-isobuttersäure-äthylesters und Chlorameisensäurepropylester in Gegenwart von  $NaHCO_3$  (Fou., Bl. [4] 5, 233). —  $Kp_{30}$ : 184°.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[carbäthoxy-amino]-isobuttersäure-propylester, N-Carbäthoxy-dl- $\alpha$ -methyl-isoserin-propylester, dl- $\alpha$ -Methyl-isoserin-propylester-N-carbonsäure-äthylester  $C_{10}H_{19}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Hydrochlorid des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-isobuttersäure-propylesters und Chlorameisensäureäthylester unter Zusatz von  $NaHCO_3$  (Fou., Bl. [4] 5, 232). — Sirupöse Flüssigkeit von schwachem Geruch.  $Kp_{14}$ : 167–168°. Löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[carbäthoxy-amino]-isobuttersäure-isoamylester, N-Carbäthoxy-dl- $\alpha$ -methyl-isoserin-isoamylester  $C_{12}H_{23}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ .  $Kp_{12}$ : 173–174° (Fou., Bl. [4] 5, 232).

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[carbäthoxy-amino]-isobuttersäure-amid, N-Carbäthoxy-dl- $\alpha$ -methyl-isoserin-amid  $C_7H_{14}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen eines  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[carbäthoxy-amino]-isobuttersäure-esters mit gesättigtem alkoh. Ammoniak auf 125–130° (Fou., Bl. [4] 5, 233). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 125°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

Inakt. N-Methyl- $\beta$ , $\beta'$ -imino-bis-[ $\alpha$ -oxy-isobuttersäure-äthylester]  $C_{13}H_{25}O_6N = CH_3 \cdot N[CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Aus roher  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylamino-isobuttersäure (S. 516) mit Alkohol und HCl, neben  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylamino-isobuttersäure-äthylester (Fou., Bl. [4] 5, 235). — Schwach gefärbtes Öl.  $Kp_{17}$ : 180°. Löslich in Wasser.

Inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[ $\alpha$ -amino-isocapronyl-amino]-isobuttersäuren, inakt. N-Leucyl- $\alpha$ -methyl-isoserine  $C_{10}H_{20}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ .

a) Inakt. N-Leucyl- $\alpha$ -methyl-isoserin A. B. Man läßt inakt. N-[ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]- $\alpha$ -methyl-isoserin A (s. o.) 3 Tage bei 25° mit 5 Tln. 25%igem wäßr. Ammoniak stehen (KAY, A. 362, 357). — Prismen (aus verd. Alkohol). Wird gegen 230° braun, schmilzt gegen 240° unter Zers. Löslich in etwa 50 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in Eisessig; sonst unlöslich.

b) Inakt. N-Leucyl- $\alpha$ -methyl-isoserin B. B. Aus inakt. N-[ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]- $\alpha$ -methyl-isoserin B mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (KAY, A. 362, 359). — Platten oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 250° unter Zers. Löslich in etwa 20 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Eisessig, sonst fast unlöslich.

#### 4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_3$ .

1. *Aminoderivat der Pentanol-(2)-säure-(1)*  $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

5-Amino-pentanol-(2)-säure,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-n-valeriansäure  $C_5H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus

$\alpha$ -Oxy- $\delta$ -[m-nitro-benzoylamino]-n-valeriansäure beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (E. FISCHER, ZEMPLÉN, B. 42, 4882). — Prismen. F: ca. 188–191° (korr.) (Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Methylalkohol und Alkohol. — Geht beim Schmelzen teilweise in 3-Oxy-2-oxo-piperidin über. Gibt in wäbr. Lösung mit Kupferoxyd kein Kupfersalz. Bleibt beim Kochen mit konz. Salzsäure größtenteils unverändert; Prolin entsteht hierbei nicht.

2. *Aminoderivate der Pentanol-(4)-säure-(1)*  $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-pentanol-(4)-säure-(1),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -amino-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -amino-n-valeriansäure  $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus Aldol-Ammoniak (Bd. I, S. 826) und wasserfreier Blausäure erhält man das Nitril, welches mit Salzsäure verseift wird (E. FISCHER, LEUCHS, C. 1902 I, 762; B. 35, 3797). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. Reagiert neutral. Löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe. — Bei der Einw. von HCl in Alkohol entsteht das Lacton  $C_5H_9O_3N$  (Syst. No. 2643). Reduktion mit P + HI führt zur  $\alpha$ -Amino-n-valeriansäure. — Besitzt süßen Geschmack. —  $Cu(C_5H_{10}O_3N)_2$ . Sechseckige Tafeln. Löst sich in ca. 13 Tln. kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol.

5-Amino-pentanol-(4)-säure,  $\gamma$ -Oxy- $\delta$ -amino-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Oxy- $\delta$ -amino-n-valeriansäure  $C_5H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 5-Oxy-2-oxo-piperidin (Syst. No. 3239) mit Barytwasser (EMMERLING, B. 32, 2684). — Beim Behandeln des Bariumsalzes mit Säuren bildet sich 5-Oxy-2-oxo-piperidin. —  $Ba(C_5H_{10}O_3N)_2$ . Pulver (aus absol. Alkohol durch Äther). Äußerst hygroskopisch.

3. *Aminoderivat der Pentanol-(5)-säure*  $C_5H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-pentanol-(5)-säure,  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-n-valeriansäure  $C_5H_{11}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Darst. Man erhitzt die Natriumverbindung des Phthalimidomalonsäureesters mit Trimethylenbromid auf 165–170°, erhitzt den so entstehenden (nicht rein dargestellten)  $\delta$ -Brom- $\alpha$ -phthalimido-propylmalonsäureester mit neutraler Kaliumacetatlösung unter Zugabe von Alkohol 20 Stdn. im siedenden Wasserbade und unterwirft den nun gebildeten  $\delta$ -Acetoxy- $\alpha$ -phthalimido-propylmalonsäureester, ohne ihn aus der Lösung zu isolieren, einer sukzessiven Behandlung mit verd. Natronlauge und mit Salzsäure bei Wasserbadtemperatur (SÖRENSEN, C. 1905 II, 398; Bl. [3] 33, 1052). — Nadeln oder Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 223–224° (korr.) (Gasentwicklung) (S., C. 1905 II, 399). Leicht löslich in Wasser, löslich in wäbr. Alkohol, schwer löslich in absol. Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und Ligroin (S., C. 1905 II, 399). — Liefert beim längeren Erhitzen auf 195–200°, sowie bei der Behandlung mit Salzsäure verschiedener Konzentration Pyrrolidin- $\alpha$ -carbonsäure neben anderen Zersetzungsprodukten (S., C. 1905 II, 400). Verhalten gegen Phosphorwolframsäure: S., C. 1905 II, 400. Verhalten bei der Esterifizierung: S., C. 1905 II, 400. Liefert mit Benzoylchlorid in ausgeprägt alkal. Lösung N-Monobenzoyl- $\delta$ -oxy- $\alpha$ -amino-n-valeriansäure, in ganz schwach alkalischer Lösung hauptsächlich N,O-Dibenzoyl- $\delta$ -oxy- $\alpha$ -amino-n-valeriansäure (S., ANDERSEN, H. 56, 290; C. 1906 II, 684). —  $Cu(C_5H_{10}O_3N)_2$ . Blauviolette Krystalle. Löslich in 100 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (S., C. 1905 II, 399). — Kupferdoppelsalz der  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-n-valeriansäure und des Glycins  $Cu(C_5H_{10}O_3N)(C_2H_4O_2N) + H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser (S., C. 1905 II, 399). — Phosphorwolframat der  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-n-valeriansäure. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (S., C. 1905 II, 399).

4. *Aminoderivat einer Pentanolsäure mit unbekannter Hydroxylstellung.*

3-Amino-pentanol-(3)-säure-(1),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -amino-n-valeriansäure  $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  oder 2-Amino-pentanol-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-n-valeriansäure  $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion des Reaktionsprodukts aus  $N_2O_4$  und Propylenessigsäure durch Zinn und Salzsäure (JEGOROW, JK. 35, 972; C. 1904 I, 259). — Weiße Masse; enthält 1 Mol. Wasser. F: 125°.

5. *Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren*  $C_6H_{12}O_3$ .

1. *Aminoderivat der Hexanol-(2)-säure-(1)*  $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

6-Amino-hexanol-(2)-säure,  $\alpha$ -Oxy- $\epsilon$ -amino-pentan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Oxy- $\epsilon$ -amino-n-capronsäure  $C_6H_{13}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Vgl. auch den folgenden Artikel. — B. Beim Kochen der  $\alpha$ -Oxy- $\epsilon$ -[benzoylamino]-n-capronsäure mit 5 n-Salzsäure (E. FISCHER, ZEMPLÉN, B. 42, 4889). — Plättchen. F: 225–230° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Methylalkohol.



## 2. Aminoderivate von Hexanolsäuren mit unbekannter Hydroxylstellung.

**6-Amino-hexanol-(3)-säure**,  $\alpha$ -Oxy- $\epsilon$ -amino-n-capronsäure  $C_6H_{13}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  oder **2-Amino-hexanol-(6)-säure**,  $\epsilon$ -Oxy- $\alpha$ -amino-n-capronsäure  $C_6H_{13}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten aus salzsaurem Lysin mit Silbernitrit oder aus schwefelsaurem Lysin mit Bariumnitrit in wäBr. Lösung (SZYDLOWSKI, M. 27, 825). — Krystalle (aus Wasser). F: 200–201°.

**2-Amino-hexanol-(x)-säure-(1)**,  $x$ -Oxy- $\alpha$ -amino-n-capronsäure  $C_6H_{13}O_3N$  von E. FISCHER, TIEMANN. B. Bei 4-stdg. Erhitzen von 5 g d-Glykosaminsäure mit 35 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 3 g rotem Phosphor auf 100° im geschlossenen Rohr (E, FISCHER, TIEMANN, B. 27, 145). — Kleine Tafeln oder Prismen (aus Wasser). F: 220–230° (Gasentwicklung). Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Methylalkohol.

**2-Amino-hexanol-(x)-säure-(1)**,  $x$ -Oxy- $\alpha$ -amino-n-capronsäure  $C_6H_{13}O_3N$  von NEUBERG, WOLFF, NEIMANN. B. Aus d-Glykosaminsäure, rotem Phosphor, Jod und Wasser im offenen Gefäß (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, B. 35, 4015). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 190–200°.

## 6. Aminoderivat der 2,4-Dimethyl-pentanol-(2)-säure-(1) $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ .

**4-Amino-2,4-dimethyl-pentanol-(2)-säure-(1)**,  $\beta$ -Oxy- $\delta$ -amino- $\delta$ -methyl-pentan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -amino- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethyl-n-valeriansäure  $C_7H_{14}O_3N = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Das Hydrochlorid des zugehörigen Nitrils (s. u.) entsteht bei der Einw. von HCN auf eine konz. wäBr. Lösung von salzsaurem Diacetonamin; durch Erhitzen mit konz. Salzsäure wird daraus das Lactam  $C_7H_{13}O_2N$  der  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -amino- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethyl-n-valeriansäure (Syst. No. 3239) gebildet, welches man durch Kochen mit Barytwasser zu  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -amino- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethyl-n-valeriansäure aufspaltet (HEINTZ, A. 189, 232, 236; 192, 329; vgl. WEIL, A. 232, 208; 234, 127). — Prismen (aus Wasser). F: 210° (W., A. 232, 209). Ziemlich leicht löslich in kaltem und heißem Wasser, sehr wenig oder unlöslich in kaltem und heißem Alkohol und Äther (H., A. 192, 335; W., A. 232, 209). — Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und ihr Lactam (H., A. 192, 335; W., A. 232, 209). —  $CuC_7H_{13}O_3N + 2H_2O$ . Grünblaue Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei 140–145° in CuO und das Lactam (H., A. 192, 331). —  $C_7H_{13}O_3N + HCl$ . Krystalle (H., A. 192, 336). —  $2C_7H_{13}O_3N + H_2SO_4$ . Prismen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in absol. Alkohol (H., A. 192, 336).

$\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -amino- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethyl-n-valeriansäure-nitril, Diacetonamin-cyanhydrin  $C_7H_{13}ON_2 = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ . B. siehe oben bei der Säure. —  $C_7H_{13}ON_2 + HCl$ . Prismen (aus Wasser beim Eindunsten im Vakuum) (H., A. 189, 233, 235). Unter teilweiser Zers. (Abspaltung von HCN) in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; unlöslich in Äther (H., A. 189, 235). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht das Lactam der  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -amino- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethyl-n-valeriansäure (H., A. 189, 236; 192, 350; WEIL, A. 232, 208).

## 7. Aminoderivat einer Octadecanolsäure $C_{18}H_{36}O_3$ mit unbekannter Hydroxylstellung.

**10-Amino-octadecanol-(9)-säure-(1)**,  $\theta$ -Oxy- $\iota$ -amino-stearinsäure  $C_{18}H_{37}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  oder **9-Amino-octadecanol-(10)-säure-(1)**,  $\iota$ -Oxy- $\theta$ -amino-stearinsäure  $C_{18}H_{37}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion des Produktes der Einwirkung von  $N_2O$  auf Ölsäure durch Zink und Salzsäure (JEGOROW, ZH. 35, 983; C. 1904 I, 260). —  $C_{18}H_{37}O_3N + HCl$ . Nadelchen. F: 143–144°.

## 8. Aminoderivat einer Dokosanolsäure $C_{22}H_{44}O_3$ mit unbekannter Hydroxylstellung.

**14-Amino-dokosanol-(13)-säure-(1)**,  $\mu$ -Oxy- $\gamma$ -amino-behensäure  $C_{22}H_{44}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$  oder **13-Amino-dokosanol-(14)-säure-(1)**,  $\gamma$ -Oxy- $\mu$ -amino-behensäure  $C_{22}H_{44}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Natriumsalze der Glyoidsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2572) vom

Schmelzpunkt 64° durch alkoh. Ammoniak bei 140° (WARMBRUNN, STUTZER, B. 36, 3606). — Amorph. F: 86°. Leicht löslich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Ligroin, Benzol.

## 2. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 4 Sauerstoffatomen.

Aminoderivat der Pentandiol-(4.5)-säure  $C_5H_{10}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-pentandiol-(4.5)-säure,  $\gamma,\delta$ -Dioxy- $\alpha$ -amino-n-valeriansäure**  $C_5H_{11}O_4N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhitzt  $\delta$ -Bromphenoxy- $\alpha$ -amino- $\gamma$ -valerolacton mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (E. FISCHER, KRÄMER, *B.* 41, 2737). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser + Alkohol + Äther). Schmilzt zwischen 160° und 165°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. —  $Cu(C_5H_{10}O_4N)_2$ . Dunkelblaue sechseckige Blättchen (aus Wasser).

## 3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

### a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$ .

1. Aminoderivat der Butanoldisäure  $C_4H_8O_5 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**3-Amino-butanol-(2)-disäuren,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -amino-äthan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -amino-bernsteinsäuren**  $C_4H_7O_5N = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

a)  **$\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -amino-bernsteinsäure** von SKRAUP  $C_4H_7O_5N = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Als Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse des Caseins, neben anderen Verbindungen (SKRAUP, *B.* 37, 1596; *H.* 42, 285; *M.* 25, 645). — Platten (aus Wasser). Schmilzt bei 305–320° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. —  $CuC_4H_5O_5N + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Blaue Prismen. Wird bei 110° wasserfrei.

b)  **$\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -amino-bernsteinsäure** von NEUBERG, SILBERMANN  $C_4H_7O_5N = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Mesodiaminobbernsteinsäure, gelöst in verd. Schwefelsäure, und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Bariumnitrit (NEUBERG, SILBERMANN, *H.* 44, 155). — Krystalle. F: 314° bis 318°. Geschmacklos. —  $CuC_4H_5O_5N$ . Tiefblaue Krystalle.

2. Aminoderivat der 2-Methyl-butanol-(2 oder 3)-disäure  $C_5H_8O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

**3-Amino-2-methyl-butanol-(2)-disäure,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -amino- $\alpha$ -methyl-bernsteinsäure, Aminocitramalsäure**  $C_5H_9O_5N = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  oder **2-Amino-2-methyl-butanol-(3)-disäure,  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha$ -amino- $\alpha$ -methyl-bernsteinsäure**  $C_5H_9O_5N = HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Man sättigt eine konz. Lösung von „Oxycitraconsäure“ (Methyl-äthylenoxyd- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure; Syst. No. 2593) in wäßr. Ammoniak bei 0° mit Ammoniak, fügt konz. alkoh. Ammoniak bis zur Trübung hinzu und erhitzt 5 Stdn. auf 100° (MELIKOW, FELDMANN, *A.* 253, 92). — Prismen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 31 Tle. Säure. Fast unlöslich in heißem Alkohol. Reagiert sauer. —  $Ca(C_5H_8O_5N)_2$ . Amorph. —  $Ba(C_5H_8O_5N)_2$ . Amorph. —  $C_5H_8O_5N + HCl$ . Prismen. F: 100° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

3. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure  $C_8H_{14}O_5$  unbekannter Konstitution.

**Oxyaminodicarbonsäure**  $C_8H_{11}O_5N$ . *B.* Bei der Hydrolyse des Lebernucleoproteids mit wäßr. Schwefelsäure (WOHLGEMUTH, *B.* 37, 4362; *H.* 44, 537). —  $CuC_8H_{11}O_5N$ . Dunkelblau.

4. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure  $C_{10}H_{18}O_5$  unbekannter Konstitution.

**Oxydiaminodicarbonsäure**  $C_{10}H_{16}O_5N_2$ . *B.* Bei der Hydrolyse des Lebernucleoproteids mittels wäßr. Schwefelsäure (WOHLGEMUTH, *B.* 37, 4362; *H.* 44, 537). — Weiße Plättchen. —  $CuC_{10}H_{14}O_5N_2$ .

Bis-carbanilsäurederivat  $C_{24}H_{30}O_7N_4$ . B. Aus der Oxydiaminodicarbonsäure (aus Lebernucleoproteid), gelöst in Natronlauge, durch Phenylisocyanat (W., H. 44, 538). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F:  $206^\circ$ .

### b) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-4}O_5$ .

Anhydroverbindung des  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-propylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-äthylester-nitril-hydroxymethylats  $C_{10}H_{14}O_5N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , s. S. 526.

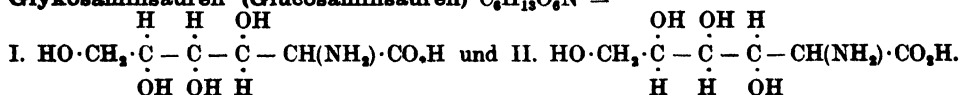
## 4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

### a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_6$ .

#### Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_6$ .

1. *Aminoderivate der Hexantetrol-(3.4.5.6)-säuren*  $C_6H_{12}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-hexantetrol-(3.4.5.6)-säuren,  $\beta,\gamma,\delta,\epsilon$ -Tetraoxy- $\alpha$ -amino-n-capronsäuren, Glykosaminsäuren (Glucosaminsäuren)  $C_6H_{12}O_6N =$



Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, LEUCHS, B. 35, 3789.

a) *Linksdrehende Form, d-Glykosaminsäure, Chitaminsäure* (Konfiguration entsprechend Formel I). B. Durch mehrwöchiges Stehenlassen einer wäßr. Lösung von bromwasserstoffsäurem (E. FISCHER, TIEMANN, B. 27, 142) oder salzsäurem (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, B. 35, 4012) Glykosamin mit Brom. Man erwärmt d-Arabinosimin mit HCN in wäßr. Lösung  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $40^\circ$  und behandelt das Reaktionsprodukt mit kalter konz. Salzsäure (E. FISCHER, LEUCHS, B. 36, 27). — Glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb  $250^\circ$ , ohne zu schmelzen (E. F., T.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in ca. 37 Tln. Wasser von  $20^\circ$  (E. F., L., B. 36, 27); schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (E. F., T.).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-14,49$ – $-14,81^\circ$  (in  $2\frac{1}{2}\%$  iger Salzsäure;  $p = 8,84$ ) (E. F., L., B. 36, 27). — Läßt sich durch Behandlung mit Alkohol und HCl und darauffolgende Reduktion des sirupösen salzsauren Glykosaminsäure-lactons mit Natriumamalgam in d-Glykosamin überführen (E. F., L., B. 36, 28). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht eine Oxy- $\alpha$ -amino-n-capronsäure (S. 520) (E. F., T.; NEU., Wo., NEI.) und weiterhin partiell racemisierte  $\alpha$ -Amino-n-capronsäure (NEU., Wo., NEI.). Salpetrige Säure erzeugt Chitarsäure  $C_6H_{10}O_6$  (Syst. No. 2616) (E. F., T.). — Schmeckt süß (NEU., Wo., NEI.). —  $Cu(C_6H_{11}O_6N)_2$ . Blaue Krystallmasse (E. F., T.). — Silbersalz. Weiße Nadeln. Zersetzt sich in wäßr. Lösung beim Erhitzen (E. F., T.). —  $C_6H_{12}O_6N + HBr$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther) (E. F., T.).

Verbindung  $C_{10}H_{11}O_8N$ . B. Aus d-Glykosaminsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, B. 35, 4014). — Prismen (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). F:  $125^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

Pentaacetyl-[d-glykosaminsäure]-nitril  $C_{18}H_{25}O_{11}N_2 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen von salzsäurem [d-Glykosamin]-oxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NEU., W., NEI., B. 35, 4017). — Prismen (aus Äther, Alkohol oder Wasser). F:  $118$ – $119^\circ$  (korr.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform (NEU., W., NEI.). — Spaltet beim Kochen mit Alkali Blausäure ab (NEU., W., NEI.). Färbt sich mit EHRLICH'S Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens nach Behandlung mit Ätzalkali rot (ORGLER, NEUBERG, H. 37, 425).

b) *Rechtsdrehende Form, l-Glykosaminsäure* (Konfiguration entsprechend Formel II). B. Durch halbstdg. Erwärmen von l-Arabinosimin mit wäßriger Blausäure auf  $40^\circ$  und Behandlung des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (E. FISCHER, LEUCHS,

B. 35, 3802). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Löst sich bei 20° in 34 Tln. Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$  (Enddrehung): +14,31° (0,3961 g in 4,095 g 3 $\frac{1}{2}$ -%iger Salzsäure).

c) *Inaktive Form, dl-Glykosaminsäure* (Konfiguration entsprechend Formel I + II, S. 522). B. Aus d- und l-Glykosaminsäure in siedendem Wasser (E. FISCHER, LEUCHS, B. 35, 3804). — Dünne Prismen (aus Wasser). Löslich in 574 Tln. Wasser von 20°.

2. *Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> von unbekannter Konstitution.*

*Tetraoxy-amino-capronsäure* (P) C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N. B. Aus Chondroitinschwefelsäure durch Barytwasser bei 40° (ORGLER, NEUBERG, H. 37, 418). — Farbloser, nicht süß schmeckender Sirup (aus Wasser). Schwach rechtsdrehend. — Reduziert nicht und gibt nicht die Farbenreaktionen der Zucker. — Cu(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N)<sub>2</sub>. Lasurblaue Nadeln. — Cd(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N)<sub>2</sub>. Kleine Prismen (aus Wasser + Alkohol).

b) *Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>6</sub>.*

*Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> von unbekannter Konstitution.*

*Dioxydiaminodicarbonsäure* C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> („Dioxydiaminokorksäure“). B. Als Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse des Caseins, neben anderen Verbindungen (SKRAUP, B. 37, 1597; H. 42, 294; M. 25, 653). — Viereckige Blätter. Färbt sich gegen 215° braun, sintert bei 245°, schmilzt bei 248–249° unter Zers. — CuC<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (bei 115°).

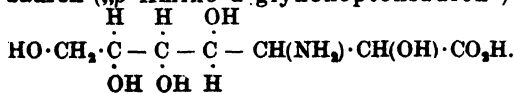
5. *Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.*

*Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>7</sub>.*

*Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>.*

1. *Aminoderivate der Heptanpentol-(2.4.5.6.7)-säure* C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> = HO·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CO<sub>2</sub>H.

3-Amino-heptanpentol-(2.4.5.6.7)-säuren, α,γ,δ,ε,ζ-Pentaoxy-β-amino-önanth-säuren („β-Amino-d-glykoheptonsäuren“) C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N =



a) α-Form. B. Entsteht neben geringeren Mengen der diastereoisomeren β-Form (s. u.) zunächst in Form der Nitrile aus salzsaurem Glykosamin und Ammoniumcyanid oder aus schwefelsaurem Glykosamin und Bariumcyanid; man bewirkt durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser die Verseifung der Nitrile zu den Säuren und trennt diese durch Behandeln der Kupfersalze mit warmem Wasser, wobei das Salz der β-Säure zurückbleibt (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, B. 35, 4018; NEUBERG, WOLFF, B. 36, 618). — Sirup (aus Wasser) von deutlich süßem Geschmack; zeigt keine wahrnehmbare Drehung (NEU., W.). — Durch Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure entsteht eine Pentaoxypimelinsäure (NEU., W.). Kochen mit Barytwasser bewirkt Zers. unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung (NEU., W.). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht eine Benzoylverbindung, die bei 85° sintert und bei 101–110° schmilzt (NEU., W., NEI.). — CuC<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N. Schwach blaues oder grünes Pulver (bei 110°) (NEU., W., NEI.). Leicht löslich in warmem Wasser (NEU., W.).

b) β-Form. B. siehe bei der α-Form. — Amorphes Glas (aus Wasser).  $[\alpha]_D^{25}$ : +1° 34' (in 5%iger Lösung bei Zimmertemperatur) (NEU., W.). Schmeckt weniger süß als die α-Säure (NEU., W.). Entwickelt beim Kochen mit Barytwasser NH<sub>3</sub> (NEU., W.). — CuC<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N.

Langgestreckte Prismen (aus sehr viel heißem Wasser bei langsamer Abkühlung) oder blaugrünes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser (NEU., W.).

2. *Aminoderivat der Heptanpentol-(3.4.5.6.7)-säure*  $C_7H_{14}O_7 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-heptanpentol-(3.4.5.6.7)-säure,  $\beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta$ -Penta-*oxy*- $\alpha$ -amino- $\delta$ -nanth-säure, d-Galaheptosaminsäure  $C_7H_{13}O_7N = HO \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}} - CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

B. Aus Galaktosimin-Ammoniak (Bd. I, S. 917, Z. 8 v. o.) durch Einw. von Blausäure und nachfolgende Behandlung mit Salzsäure (E. FISCHER, LEUCHS, B. 35, 3801). — Rechtwinklige Tafeln oder Prismen (aus Wasser) mit 1 Mol.  $H_2O$ , das bei  $130^\circ$  entweicht. Bräunt sich von  $210^\circ$  an und schmilzt gegen  $240^\circ$  unter Gasentwicklung. Löslich in 962 Tln. Wasser von  $20^\circ$ , in ca. 30 Tln. kochendem Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Natronlauge und überschüssigem Ammoniak, sowie in 5%iger Salzsäure.  $[\alpha]_D^{25} + 11,23^\circ$  (1, 2967 g wasserfreie Subst. in 13,513 g 15%iger Salzsäure). —  $Cu(C_7H_{14}O_7N)_2 + 2 H_2O$ . Hellblaue feinkörnige Masse. Wird bei  $130^\circ$  wasserfrei. Löslich in ca. 800 Tln. heißem Wasser.

## I. Amino-oxo-carbonsäuren.

### 1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ .

##### 1. Aminoderivat der Propanonsäure $C_3H_4O_3 = CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -[Carbäthoxy-imino]- $\beta$ -[S-äthyl-isothioureido]-propionsäure bzw.  $\alpha$ -[Carbäthoxy-amino]- $\beta$ -[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure  $C_5H_8O_4N_2S = HN : C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $HN : C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH : C(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Man kondensiert Ameisensäureäthylester mit Carbäthoxyamino-essigsäureäthylester in heißem Benzol in Gegenwart von Natrium, löst das hierbei erhaltene Natriumsalz des Carbäthoxy-amino-formyl-essigesters in Wasser, gibt eine Lösung von S-Äthyl-isothioharnstoff, die man aus bromwasserstoffsäurem S-Äthyl-isothioharnstoff und KOH erhält, hinzu und neutralisiert mit Essigsäure (JOHNSON, Am. 34, 198). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $250^\circ$ . — Gibt beim Lösen in heißem Essigsäureanhydrid 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-[carbäthoxy-imino]-pyrimidintetrahydrid. Mit wäbr. Natronlauge entsteht 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-[carboxy-imino]-pyrimidintetrahydrid bzw. 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-imino-pyrimidintetrahydrid (Syst. No. 3636).

##### 2. Aminoderivat der Butanon-(3)-säure-(1) $C_4H_6O_3 = CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Amino-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester,  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -amino-propan- $\alpha$ -carbon-säureäthylester,  $\alpha$ -Amino-acetessigsäure-äthylester  $C_6H_{11}O_4N = CH_2 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man löst 12 g  $\alpha$ -Isonitroso-acetessigester in einer Lösung von 36 g krystallisiertem  $SnCl_4$  in 60 ccm rauchender Salzsäure unter Kühlung, fügt metallisches Zinn hinzu, erhitzt 10 Minuten lang auf  $100^\circ$ , leitet  $H_2S$  ein, filtriert, verdunstet das Filtrat im Vakuum bei  $40-50^\circ$ , löst in Alkohol und fällt mit Äther das Hydrochlorid (GABRIEL, POENNE, B. 27, 1141). — Beim Versetzen der Lösung des Hydrochlorids mit Alkalien bildet sich 3,6-Dimethyl-pyrazin-dicarbon-säure-(2,5)-diäthylester (Syst. No. 3668) (G., P.). Beim Kochen mit Kupfersulfat und Kalilauge entsteht 2,5-Dimethyl-pyrazin (Syst. No. 3469) (G., P.). Durch Einw. von salpetriger Säure entsteht neben anderen Produkten das Anhydrid des  $\alpha$ -Diazo-acetessigesters (Syst. No. 4585) (WOLFF, A. 325, 135). Mit Phenylhydrazin entsteht 4-Benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588) (G., P.). KCNO erzeugt 5-Methyl-imidazol-(2)-carbon-säure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696); analog wirkt KCNS (G., P.). —  $C_6H_{11}O_4N + HCl$ . Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei  $95^\circ$  (unter stürmischer Zersetzung). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (G., P.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**3. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure  $C_6H_{10}O_2$  ungewisser Konstitution.**

**6-Amino-hexanon-(2)-säure,  $\alpha$ -Oxo- $\epsilon$ -amino-n-capronsäure**  $C_6H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CO_2H$  oder **5-Amino-hexanal-(6)-säure,  $\epsilon$ -Oxo- $\delta$ -amino-n-capronsäure**  $C_6H_{11}O_2N = OHC \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in geringer Menge neben  $\alpha$ -Pipicolin-N-oxyl beim Stehen von  $\alpha$ -Pipicolin (Syst. No. 3040) mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd WOLFFENSTEIN, B. 26, 2995). — Nadelchen (aus Alkohol + Aceton). F: 103,5°.

**4. Aminoderivat der 2-Methyl-hexanon-(5)-säure-(1)  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .**

**Semicarbason des  $\delta$ -Oxo- $\alpha$ -amino- $\alpha$ -methyl-n-capronsäure-nitrils**  $C_7H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$ . B. Man behandelt Acetonylacetone unter Kühlung mit KCN und  $NH_4Cl$  in Wasser und setzt das entstandene Gemisch des Aminoketons  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$  und des Nitrils der  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-pyrrolin- $\alpha$ -carbonsäure mit salzsaurem Semicarbazid um (ZELINSKY, SCHLESINGER, B. 40, 2887). — Krystalle (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

**b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-4}O_3$ .****1. Aminoderivat des 2-Methylsäure-buten-(1)-ons-(3)  $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ .**

**$\alpha$ -Aminomethylen-acetessigsäure**  $C_5H_8O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH_2) \cdot CO_2H$  bzw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit  $\alpha$ -Iminomethylen-acetessigsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH \cdot NH) \cdot CO_2H$  bzw. deren Estern usw., Bd. III, S. 749, 750.

**2. Aminoderivat des 3-Methylsäure-penten-(2)-ons-(4)  $C_6H_8O_3 = CH_3 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .**

**$\beta$ -Amino- $\alpha$ -[chloracetyl]-crotonsäure-äthylester**  $C_7H_{12}O_3NCl = CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und sein N-[Chloracetyl]-Derivat sind desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -[chloracetyl]-buttersäure-äthylester  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und dessen N-[Chloracetyl]-Derivat, Bd. III, S. 753, Z. 6 und 16 v. o.

**2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.****a) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure  $C_nH_{2n-4}O_4$ .****Aminoderivat des 3-Methylsäure-octandions-(2,7)  $C_9H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .**

**$\beta, \gamma$ -Diamino- $\alpha, \delta$ -diacetyl-n-valeriansäure-äthylester**  $C_{11}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Reduktion von „ $\alpha$ -Diacylanbisacetessigester“ (Bd. III, S. 862) mit 3%igem Natriumamalgam und Wasser in Gegenwart von Quecksilber (W. TRAUBE, BRAUMANN, A. 332, 139). — Nadelchen (aus Wasser durch Alkohol). F: 35°. Leicht löslich in verd. Säuren. Wird durch Säuren oder Alkalien zersetzt.

**b) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure  $C_nH_{2n-6}O_4$ .****Aminoderivat der 3-Äthylon-penten-(2)-on-(4)-säure-(1)  $C_7H_8O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2C : CH \cdot CO_2H$ .**

**$\alpha$ -Amino- $\beta, \beta$ -diacetyl-acrylsäure-nitril**  $C_7H_8O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2C : C(NH_2) \cdot CN$  ist desmotrop mit Diacetylbrenztraubensäure-monoimidnitril  $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot C(:NH) \cdot CN$ , Bd. III, S. 827, Z. 26 v. o.

### 3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$ .

1. Aminoderivate der 2-Methylsäure-butanon-(3)-säure-(1)  $C_5H_8O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$ .

$\beta$ -Oxo- $\gamma$ -dimethylamino-propan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-äthylester-nitril, [Dimethyl-amino-acetyl]-malonsäure-äthylester-nitril, [Dimethylamino-acetyl]-cyanessigsäure-äthylester,  $\gamma$ -Dimethylamino- $\alpha$ -cyan-acetessigsäure-äthylester  $C_9H_{14}O_5N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylester mit 33%iger wäbr. Dimethylaminlösung und Natronlauge (BENARY, B. 41, 2409). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 208—209° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Eisessig, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol, Chloroform. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. —  $Cu(C_2H_5O_2N)_2$ . Violette Pulver. Zersetzt sich bei 226—227°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). F: 143—144°.

Anhydroverbindung des [Dimethylamino-acetyl]-cyanessigsäure-äthylester-hydroxymethylats  $C_{10}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C \cdot C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chloracetyl-

cyanessigsäure-äthylester mit 33%iger wäbr. Trimethylaminlösung und Natronlauge (B., B. 41, 2410). — Sechseckige Plättchen (aus wenig heißem Wasser). F: 205—206° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in allen organischen Mitteln außer Eisessig. Wird nicht durch kalte Natronlauge angegriffen. Ist nur sehr schwach basisch. Die wäbr. Lösung reagiert neutral. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Schmeckt stark bitter.

$\beta$ -Oxo- $\gamma$ -äthylamino-propan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-äthylester-nitril, [Äthylamino-acetyl]-malonsäure-äthylester-nitril, [Äthylamino-acetyl]-cyanessigsäure-äthylester,  $\gamma$ -Äthylamino- $\alpha$ -cyan-acetessigsäure-äthylester  $C_8H_{14}O_5N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylester und wäbr. 33%iger Äthylaminlösung in Gegenwart von NaOH, neben 2,4-Dioxo-1-äthyl-3-cyan-pyrrolidin (B., B. 41, 2407). — Nadeln (aus absol. Alkohol und aus Wasser). Beginnt bei 215°, sich unter Bräunung zu zersetzen, schmilzt völlig bei 225°. Schwer löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform, kaltem Wasser. Reduziert in der Wärme Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. —  $C_8H_{14}O_5N + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich lebhaft bei 173—174°. Leicht löslich in Wasser.

2. Aminoderivat der 2-Methyl-pentanon-(4)-disäure  $C_6H_8O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

2-Amino-2-methyl-pentanon-(4)-disäure,  $\alpha$ -Oxo- $\gamma$ -amino-butan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure  $C_6H_8O_5N = HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Stehen einer wäbr. Lösung von brenztraubensaurem Ammonium an der Luft (DE JONG, R. 23, 136). — Wird durch Kochen mit Ammoniak in brenztraubensaures Ammonium zurückverwandelt.

#### b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$ .

1. Aminoderivat der 2-Methylsäure-buten-(2)-al-(4)-säure  $C_5H_6O_5 = OHC \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

$\gamma$ -Oximino- $\beta$ -amino- $\alpha$ -cyan-crotonsäure-äthylester  $C_7H_8O_5N_2 = HO \cdot N : CH \cdot C(NH_2) : C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -oximino- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester  $HO \cdot N : CH \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 834.

2. Aminoderivat der 3-Methylsäure-penten-(2)-on-(4)-säure-(1)  $C_6H_8O_5 = HO_2C \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

Amino-acetyl-fumar (bzw. malein)säure-äthylester-amid  $C_7H_{12}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , ist desmotrop mit  $\alpha$ -Imino- $\alpha$ -acetyl-bernsteinsäure-äthylester-amid  $H_2N \cdot CO \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 836.

**Amino-acetyl-fumar (besw. malein)säure-äthylester-nitril**  $C_8H_{10}O_5N_2 = NC \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\alpha'$ -Imino- $\alpha$ -acetyl-bernsteinsäure-äthylester-nitril  $NC \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 836.

**3. Aminoderivat des 3.4-Dimethylsäure-hexen-(2)-ons-(5)**  $C_8H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Amino-äthyliden]- $\alpha'$ -acetyl-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{12}H_{18}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C[:C(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit Diacetbernsteinsäure-diäthylester-monoimid  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH[C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. III, S. 843.

**4. Aminoderivat des 4-Methyl-3.5-dimethylsäure-hepten-(2)-ons-(6)**  $C_{10}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ .

$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -methylamino-äthyliden]- $\alpha'$ -acetyl-glutarsäure-diäthylester bezw.  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -methylimino-äthyl]- $\alpha'$ -acetyl-glutarsäure-diäthylester  $C_{14}H_{22}O_5N = CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_3) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bezw.  $CH_3 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. S. 82.

#### 4. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

**Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren  $C_{10}H_{10}O_6$ .**

**1. Aminoderivat des 3.6-Dimethylsäure-octadien-(3.5)-dions-(2.7)**  $C_{10}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C(CO \cdot CH_3) : CH \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta, \beta'$ -Diamino- $\alpha, \alpha'$ -diacetyl-muconsäure  $C_{10}H_{12}O_6N_2 = HO_2C \cdot C(CO \cdot CH_3) : C(NH_2) \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  bezw. ihr Diäthylester sind desmotrop mit  $\beta, \beta'$ -Diimino- $\alpha, \alpha'$ -diacetyl-adipinsäure  $HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  bezw. deren Diäthylester, Bd. III, S. 862.

**2. Aminoderivat der 5-Äthylon-2-methylsäure-heptadien-(2.4)-on-(6)-säure-(1)**  $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot CO)_2C : CH \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

Verbindung  $C_{14}H_{20}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2C : C(NH_2) \cdot C(NH_2) : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  ist desmotrop mit  $\beta, \gamma$ -Diimino- $\delta, \delta$ -diacetyl- $\alpha$ -carbäthoxy- $n$ -valeriansäure-äthylester  $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , Bd. III, S. 862.

#### 5. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure mit 7 Sauerstoffatomen.

**Aminoderivat der 2.5-Dimethylsäure-heptadien-(2.4)-on-(6)-säure-(1)**  $C_9H_8O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

Verbindung  $C_9H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CO_2H) : C(NH_2) \cdot C(NH_2) : C(CO_2H)_2$  bezw. ihre Di- und Triäthylester sind desmotrop mit  $\beta, \beta'$ -Diimino- $\alpha$ -acetyl- $\alpha'$ -carboxy-adipinsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2H)_2$  bezw. deren Di- und Triäthylestern, Bd. III, S. 864.

#### 6. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure mit 9 Sauerstoffatomen.

**Aminoderivat der 2.5-Dimethyl-2.5-dimethylsäure-hexanon-(3)-disäure**  $C_{10}H_{12}O_9 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .



**$\beta$ -Imino- $\beta'$ -amino- $\alpha\alpha'$ -dimethyl- $\alpha\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure-monoäthylester**  
 $C_{11}H_{16}O_5N_2 = (HO_2C)(C_2H_5 \cdot O_2C)(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot C(=NH) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$  oder  $(HO_2C)(C_2H_5 \cdot O_2C)(CH_3) \cdot C(=NH) \cdot CH(NH_2) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Durch Reduktion des  $\beta\beta'$ -Diimino- $\alpha\alpha'$ -dimethyl- $\alpha\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure-diäthylester-dilactams mit Natriumamalgam (W. TRAUBE, B. 35, 4127). — Nadeln (aus Wasser). F: 139—140° (Gasentwicklung). Schwer löslich in Alkohol und kaltem, leichter in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalien. — Geht bei längerem Erhitzen unter Abspaltung von je 1 Mol.  $H_2O$  und  $CO_2$  in die Verbindung  $C_{11}H_{14}O_5N_2$  (s. u.) über.

Verbindung  $C_{11}H_{14}O_5N_2$ . B. Durch längeres Erhitzen des  $\beta$ -Imino- $\beta'$ -amino- $\alpha\alpha'$ -dimethyl- $\alpha\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure-monoäthylesters über den Schmelzpunkt (W. T., B. 35, 4127). — Prismen (aus Wasser). F: 199°. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol und Wasser.

## K. Amino-sulfonsäuren.

### 1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

**Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_nH_{2n+2}O_3S$ .**

**1. Aminoderivat der Äthansulfonsäure  $C_2H_5O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ .**

**2-Amino-äthan-sulfonsäure-(1),  $\beta$ -Amino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, Taurin  $C_2H_5O_3NS$**   
 $= H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$  bzw.  $H_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2$



V. Eine Verbindung aus Taurin und Cholsäure, die Taurocholsäure (Syst. No. 4870), bildet einen Hauptbestandteil der Ochsen-galle (vgl. TIEDEMANN, GMELIN, *Ann. d. Physik* 9, 327; STRECKER, A. 67, 34). Taurin findet sich auch: im Ochsenlun-gen-saft (CLOETTA, J. pr. [1] 66, 216); im Fleischextrakt (MICKO, C. 1908 I, 1944; H. 56, 186); im Blute des Hai-fisches, in Leber, Milz und Nieren des Rochens (STÄDELER, FREERICH, J. pr. [1] 73, 52); in den Muskeln (VALENCIENNES, FRÉMY, C. r. 41, 740; HENZE, H. 43, 479; KELLY, B. Ph. P. 5, 380; MENDEL, B. Ph. P. 5, 582), im BOJANUSschen Organ (KELLY, B. Ph. P. 5, 380) und in den hinteren Speicheldrüsen von Mollusken (HENZE, C. 1906 I, 1443).

B. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes oder Silbersalzes der  $\beta$ -Chlor-äthan- $\alpha$ -sulfon-säure  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3H$  mit Ammoniak auf 100° in geschlossenem Rohr (KOLBE, A. 122, 42, 44). Beim Erhitzen von Cysteinsäure  $HO_2S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  mit Wasser im Druckrohr auf 235—240° (FRIEDMANN, B. Ph. P. 3, 38). Beim Behandeln einer wäBr. Lösung von Äthylenimin  $HN \cdot CH_2 \cdot CH_2$  (Syst. No. 3035) mit  $SO_2$  (GABRIEL, B. 21, 2667). Bei

der Oxydation von 2-Mercapto-thiazolin (Syst. No. 4271) mit Bromwasser (GABRIEL, B. 22, 1153). Aus Taurocholsäure (Syst. No. 4870) durch Kochen mit Salzsäure, Barytwasser oder Natronlauge (DEMARÇAY, A. 27, 273, 283; STRECKER, A. 65, 132; 67, 32; HAMMARSTEN, H. 43, 142), daher auch durch Kochen der Galle der Ochsen und anderer Tiere mit Salzsäure (vgl. TIEDEMANN, GMELIN, *Ann. d. Physik* 9, 327; DEMARÇAY, A. 27, 287; PELOUZE, DUMAS, A. 27, 292; REDTENBACHER, A. 57, 170; STRECKER, A. 70, 172) oder verd. Schwefelsäure (PIETTRE, C. r. 148, 1780). — Bei der Fäulnis der Ochsen-galle (v. GORUP-BESANEZ, A. 59, 132; STR., A. 67, 51). Über Bildung von Taurin aus Cystin (S. 507) im tierischen Organismus vgl.: FRIEDMANN, B. Ph. P. 3, 45; v. BERGMANN, B. Ph. P. 4, 192; WOHLGEMUTH, H. 40, 99.

**Darst. aus Rindergalle.** Man kocht 5 Tle. Rindergalle mit 1 Tl. konz. Salzsäure (D: 1,19) mehrere Stunden, bis die sich ausscheidenden harzigen Produkte (Dysylsine, Syst. No. 4866) spröde werden, läßt erkalten, gießt die klare Flüssigkeit ab, engt sie stark ein, filtriert noch warm von auskrystallisiertem Chlornatrium, dampft das Filtrat mit Tierkohle auf ein kleines Volumen ein, befreit von Salzsäure mittels durchgeleiteten Wasserdampfs und dampft das Filtrat (eventuell nach Behandlung mit Bleicarbonat und Entfernung des Chlorbleis) zur Trockne ein; man extrahiert das salzsaure Glycin mit 5% Salzsäure enthaltendem Alkohol, löst den Rückstand in 5%iger Salzsäure, fällt das Taurin mit der 10-fachen Menge absol. Alkohols und reinigt durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser (TAUBER, B. Ph. P. 4, 324).

Große Säulen. Monoklin prismatisch (KOPF; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 125). Der Schmelzpunkt liegt so hoch, daß er mit dem Quecksilberthermometer nicht bestimmt werden kann

(DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 77). Löslich in 15,5 Tln. Wasser bei 12° (TIEDEMANN, GMELIN, *Ann. d. Physik* 9, 329). 100 Tle. 95% iger Alkohol lösen bei 17° 0,004 Tle. Taurin (STUTZER, *Fr.* 31, 503). Unlöslich in absol. Alkohol (TIE., GM.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 382,2 Cal., bei konstantem Druck: 382,9 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 137). Elektrocapillare Funktion: GOUVY, *A. ch.* [8] 8, 332). — Taurin reagiert in sehr verd. Lösung neutral (BE., *C. r.* 132, 1381), in konz. Lösungen deutlich sauer (H. SCHIFF, *A.* 319, 64); in Gegenwart von Formaldehyd fungiert Taurin als einbasische Säure (H. SCHIFF). Verhalten gegen Indicatoren: BE., *C. r.* 132, 1381. Taurin bildet Salze mit Basen (KOLBE, *A.* 122, 36), jedoch in kaum merklichem Betrage mit Säuren (STRECKER, *A.* 67, 35; WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 561).

Taurin kann ohne Zersetzung mit konz. Säuren gekocht werden (TIE., GM., *Ann. d. Physik* 9, 328). Salpetrige Säure führt es in Isäthionsäure  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  über (GIBBS, *J.* 1858, 550). Dampft man Taurin mit Kalilauge zur Trockne ein, so entwickelt sich Ammoniak, der Rückstand gibt mit verd. Schwefelsäure  $\text{SO}_2$  und liefert bei der Destillation  $\text{SO}_2$  und Essigsäure (REDTENBACHER, *A.* 65, 38). Beim Erhitzen von Taurin mit Barytwasser auf 220° entsteht Diäthylamin- $\beta$ - $\beta$ -disulfonsäure (S. 531) (SALKOWSKI, *B.* 7, 117). — Taurin läßt sich nicht verestern (TAUBER, *B. Ph. P.* 4, 327). Beim Stehenlassen einer Mischung von Taurin, methylalkoholischem Kali und Methyljodid entsteht Taurobetain (S. 530) (BRIEGER, *H.* 7, 36). Bindung von  $\text{CO}_2$  durch Taurin in Gegenwart von Kalkmilch: LIEBERMANN, *H.* 58, 87. Taurin gibt mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (SALKOWSKI, *B.* 6, 1192) oder beim Kochen mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* 41, 2968)  $\beta$ -Ureido-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure (S. 530). Aus Phenylisocyanat und einer Lösung von Taurinnatrium erhält man  $\beta$ -Phenylureido-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (Syst. No. 1628) (PAAL, ZITELMANN, *B.* 36, 3343). Beim Erhitzen von Taurin mit Cyanamid und wenig Wasser auf 100–120° entsteht  $\beta$ -Guanidino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure (S. 530) (ENGEL, *B.* 8, 1597; DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 76). Beim Verschmelzen von Taurin mit Benzoesäureanhydrid entsteht eine Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ON}_2\text{S}_2$  (Syst. No. 906), mit Phthalsäureanhydrid eine Verbindung  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$  (?) (Syst. No. 2479) (TAUBER, *B. Ph. P.* 4, 325). Beim Erhitzen von Taurin mit Phthalsäureanhydrid auf 160° erhält man das Kaliumsalz des Phthalyltaurins  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (Syst. No. 3217) (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *Soc.* 54, 1303; *A.* 248, 159; *G.* 18, 325). Beim Erhitzen von Taurin mit cholsaurem Natrium (Syst. No. 4866) auf 265° entsteht eine der Taurocholsäure ähnliche Substanz (vielleicht Taurocholsäure ?) (TAUBER, *B. Ph. P.* 4, 328). Durch Einw. von Cholsäureazid auf Taurin in alkal. Lösung entsteht Taurocholsäure (Syst. No. 4870) (BONDI, MÜLLER, *H.* 47, 505). — Verhalten des Taurins im tierischen Organismus: SALKOWSKI, *B.* 5, 637; 6, 744; CECH, *B.* 10, 1461).

Zum Nachweis und zur Isolierung des Taurins ist sein Mercurisalz geeignet (LANG, *B.* 9, 853); man versetzt zweckmäßig die Lösung von Taurin und Quecksilberchlorid vorsichtig mit (nicht überschüssigem) Barytwasser (KUTSCHER, *H.* 38, 120 Anm.). — Trennung des Taurins von Glycin: HAMMARSTEN, *H.* 32, 456.

Salze.  $\text{NaC}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{NS}$ . Sehr zerfließliche Krystallmasse (LANG, *Bl.* [2] 25, 181). —  $\text{AgC}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{NS}$ . Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (L.). —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{NS})_2$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (L.). —  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{NS})_2$ . Krystallpulver. Zieht  $\text{CO}_2$  an (L.). —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{NS})_2$ . Pulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem (L.). —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{NS})_2 + \text{HgO}$  (ENGEL, *Bl.* [2] 23, 534; *B.* 8, 830). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{NS})_2$ . In Wasser äußerst leicht lösliche Nadeln. Zieht  $\text{CO}_2$  an (L.). —  $2 \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{NS})_2 + \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Mikroskopische Prismen (L.).

Inneres Anhydrid der  $\beta$ -Amino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NS} = \begin{matrix} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{NH} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{SO}_2 \end{matrix}$

a. Syst. No. 4190.

$\beta$ -Methylamino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, N-Methyl-taurin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  bezw.  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \text{---} \text{SO}_2 \end{matrix}$ . B. Aus dem Silbersalz oder dem Methylammonium-

salz der  $\beta$ -Chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure und überschüssiger Methylaminlösung in geschlossenem Rohr bei 110–120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 68, 70). Beim Verdunsten der mit  $\text{SO}_2$  gesättigten wäßr. Lösung von N-Methyl-äthylenimin  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 3035)

(MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* 34, 3553). Bei der Oxydation von bromwasserstoffsäurem 2-Imino-3-methyl-thiazolidin  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{S} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} : \text{NH}$  (Syst. No. 4271) mit Bromwasser (GABRIEL, *B.* 22, 1147). — Prismen. F: 241–242°; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und

Äther; verbindet sich nicht mit Säuren und Basen (D.). — Salpetrige Säure erzeugt Isäthion-säure  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (D.). Mit Cyanamid und Wasser bei  $110-120^\circ$  entsteht N-Methyl-N-guanyl-aurin (S. 531) (D.).

**$\beta$ -Dimethylamino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, N.N-Dimethyl-aurin**  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  bezw.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Bei 10-stdg. Erhitzen von 20 g  $\beta$ -chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäurem Dimethylamin mit 5 g wäbr. 33%iger Dimethylaminlösung auf  $160^\circ$  (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 416). — Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in großen Tafeln. Verliert das Krystallwasser über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zersetzt sich bei  $270-280^\circ$ , ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Reagiert sauer. Verbindet sich nicht mit HCl; liefert kein Platinsalz. — Beim Erhitzen mit Cyanamid in wäbr. Lösung auf  $100-110^\circ$  entsteht „Dimethyltaurocyamin“ (S. 531).

**Inneres Salz des  $\beta$ -Dimethylamino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure-hydroxymethylats „Trimethyltaurin“, Taurobetain**  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} = (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Bei 10-stdg. Erhitzen von 16 g  $\beta$ -chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäurem Trimethylamin mit 20 cem einer wäbr. 25%-igen Lösung von Trimethylamin auf  $160^\circ$  (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 418). Man übergießt 1 Mol.-Gew. Taurin mit der Lösung von 3 Mol.-Gew. KOH in Methylalkohol, gibt 5 Mol.-Gew. Methyljodid hinzu, läßt 24 Stdn. stehen, verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, fällt die Lösung durch Alkohol und löst den Niederschlag in Wasser und schüttelt mit Silberoxyd; man neutralisiert die erhaltene alkal. Lösung durch HCl, dampft ab und reinigt das Produkt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol (BRIEGER, *H.* 7, 36). Beim Stehen einer mit  $\text{SO}_2$  gesättigten wäbr. Lösung von Neurin  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$  (E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* 337, 63). — Feine Prismen (aus Wasser). Verändert sich nicht bei  $300^\circ$  (J.); schmilzt noch nicht bei  $250^\circ$  und bräunt sich bei höherer Temp. (SCHM., W.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (B.). Reagiert neutral (J., *J. pr.* [2] 31, 418). Verbindet sich mit Säuren; die Salze geben aber bereits an Alkohol Säure ab (B.). Bildet kein Platindoppelsalz (B.). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Trimethylamin und Isäthionsäure (JAMES, *J. pr.* [2] 34, 348). Beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure wird kein Methyljodid abgeschieden (J., *J. pr.* [2] 34, 350). Verbindet sich nicht mit Cyanamid (J., *J. pr.* [2] 34, 349). — Besitzt süßlichen Geschmack (SCHM., W.).

**$\beta$ -Äthylamino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, N-Äthyl-aurin**  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus  $\beta$ -chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäurem Äthylamin und Äthylamin in wäbr. Lösung bei  $160^\circ$  (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 414). — Prismen (aus Wasser). F:  $147^\circ$ .

**$\beta$ -Diäthylamino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, N.N-Diäthyl-aurin**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus  $\beta$ -chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäurem Diäthylamin und Diäthylamin in wäbr. Lösung bei  $160^\circ$  (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 417). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $151^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

**$\beta$ -Allylamino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, N-Allyl-aurin**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus  $\beta$ -chlor-äthan- $\alpha$ -sulfonsäurem Allylamin in wäbr. Lösung und Allylamin bei  $160^\circ$  (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 415). — Prismen (aus Alkohol). F:  $190-195^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol.

**$\beta$ -[Carbaminy]l-amino]-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure,  $\beta$ -Ureido-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, Carbaminyltaurin, Taurocarbaminsäure**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Tritt in kleiner Menge im Harn auf, wenn Taurin innerlich eingenommen wird (E. SALKOWSKI, *B.* 6, 744). Beim Verdunsten einer Lösung von Taurin und Kaliumcyanat (SALKOWSKI, *B.* 6, 1192). Beim Kochen von Taurin mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* 41, 2968). Bei der Oxydation von bromwasserstoffsäurem 2-Amino-thiazolin  $\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 4271) mit Bromwasser (GABRIEL, *B.* 22, 1142). — Prismatische Krystalle (aus  $60-70\%$ igem Alkohol). Schaumt beim Erhitzen im geschlossenen Capillarrohr bei ca.  $160^\circ$  auf; wird bei weiterem Erhitzen wieder krystallinisch und schmilzt dann gegen  $300^\circ$  unter Gasentwicklung (L.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (S.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser auf  $130-140^\circ$  (S.) oder mit Salzsäure auf  $160-170^\circ$  (G.) in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Taurin. Wird durch Bleessig nicht gefällt. —  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ . Strahlige Krystallbüschel (S., *B.* 6, 745). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2$ . Tafeln (aus Alkohol) (S.).

**$\beta$ -[Guanyl-amino]-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure,  $\beta$ -Guanidino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure, Guanyltaurin, Taurocyamin**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Taurin und Cyanamid mit einer zur Lösung ungenügenden



$\beta$ -sulfonsäure (s. u.) mit Ätzbaryt und Wasser im Druckrohr auf 150–160° (GABRIEL, *B.* 22, 2989). — Säulen (aus Alkohol). F: 220–223°. Äußerst löslich in Wasser.

$\alpha$ -[Carbaminy]l-amino]-propan- $\beta$ -sulfonsäure,  $\alpha$ -Ureido-propan- $\beta$ -sulfonsäure,  $\beta$ -Methyl-taurocarbaminsäure  $C_4H_{10}O_4N_2S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$ . *B.* Bei der Oxydation von bromwasserstoffsäurem 2-Amino-*o*-methyl-thiazolin  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot S \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N \end{array} > C \cdot NH_2$  (Syst. No. 4271) durch Bromwasser (GA., *B.* 22, 2987). — Nadelchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

$\alpha$ -[N-Methyl-N-carbaminy]l-amino]-propan- $\beta$ -sulfonsäure, Dimethyl-taurocarbaminsäure  $C_6H_{12}O_4N_2S = H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$ . *B.* Bei der Oxydation von bromwasserstoffsäurem 2-Imino-3.5-dimethyl-thiazolidin  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \quad S \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot N(CH_3) \end{array} > C \cdot NH$  (Syst. No. 4271) durch Bromwasser (GA., *B.* 22, 2989). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zers. bei 230–240°.

$\gamma$ -Brom- $\alpha$ -amino-propan- $\beta$ -sulfonsäure,  $\beta$ -Brommethyl-aurin  $C_3H_5O_3NBrS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Br) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Versetzen von 2-Äthoxy-5-brommethyl-thiazolin  $\begin{array}{c} CH_2Br \cdot HC \cdot S \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N \end{array} > C \cdot O \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 4218) in viel warmem Wasser mit Bromwasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* 39, 2890). Durch Erhitzen von Trimethyleniminsulfonsäure  $HN < \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} > CH \cdot SO_3H$  (Syst. No. 3378) mit Bromwasserstoffsäure (G., C.). — Tafeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 273° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure  $\alpha$ -Amino-propan- $\beta$ -sulfonsäure, beim Kochen mit Barythydrat Trimethyleniminsulfonsäure. —  $KC_3H_7O_3NBrS$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen der Lösung wird KBr abgespalten.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -brommethyl-taurocarbaminsäure  $C_4H_8O_4N_2ClBrS$  siehe bei 2-Amino-5-brommethyl-thiazolin, Syst. No. 4271.

$\gamma$ -Jod- $\alpha$ -amino-propan- $\beta$ -sulfonsäure,  $\beta$ -Jodmethyl-aurin  $C_3H_5O_3NIS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2I) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen von Trimethyleniminsulfonsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure in geschlossenem Rohr auf 100–170° (G., C., *B.* 39, 2892). — Prismen (aus siedendem Wasser). Schmilzt noch nicht bei 260°.

### 3. Aminoderivat der Butan-sulfonsäure-(2) $C_4H_{10}O_3S = CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot SO_3H$ .

1-Amino-butan-sulfonsäure-(2),  $\alpha$ -Amino-butan- $\beta$ -sulfonsäure,  $\beta$ -Äthyl-aurin  $C_4H_{11}O_3NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Eintragen von Bromwasser in die Lösung von 2-Mercapto-5-äthyl-thiazolin  $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot HC \cdot S \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N \end{array} > C \cdot SH$  (Syst. No. 4271) in heißem Wasser (BOOKMAN, *B.* 28, 3117). — Krystalle. Zersetzt sich bei 285°. Löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

### 4. Aminoderivat der 2-Methyl-pentan-sulfonsäure-(4) $C_6H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$ .

2-Amino-2-methyl-pentan-sulfonsäure-(4)  $C_6H_{15}O_3NS = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in die heiße wäBr. Suspension von 2-Mercapto-4.4.6-trimethyl-pentthiazolin  $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot S \\ | \quad \quad | \\ (CH_3)_2C \quad \quad N \cdot C \cdot SH \end{array}$  (Syst. No. 4271) (KAHAN, *B.* 30, 1322). — Kryställchen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt noch nicht bei 310°, färbt sich jedoch schon vorher dunkel.

## 2. Aminoderivat einer Disulfonsäure.

Aminomethandisulfonsäure  $CH_3O_6NS_2 = H_2N \cdot CH(SO_3H)_2$  s. Bd. II, S. 29.

## L. Amino-carbonsäuren-sulfonsäuren.

### 1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Propansäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Inakt. 3-Amino-propansäure-sulfonsäure-(2), inakt.  $\beta$ -Amino-propionsäure- $\alpha$ -sulfonsäure, inakt. Isocysteinsäure**  $C_3H_5O_5NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot SO_3H$ . *B.* Aus salzsaurem Isocystein (S. 505) durch Oxydation mit Bromwasser oder mit Bariumpermanganat (GABRIEL, *B.* 38, 642). — Vierseitige Säulen mit auf den Ecken aufgesetzten Pyramiden (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 272–274°. Schwer löslich in kaltem Wasser, durch Eisessig oder Alkohol aus der wäßr. Lösung fällbar. — Kupfersalz. Blaue sechseckige Platten aus Wasser. Schwer löslich in Wasser.

**Akt. 2-Amino-propansäure-sulfonsäure-(3), akt.  $\alpha$ -Amino-propionsäure- $\beta$ -sulfonsäure, akt. Cysteinsäure**  $C_3H_5O_5NS = H_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . *B.* Aus l-Cystin (S. 507) oder l-Cystein (S. 506) durch Oxydation mit Brom in Wasser (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 3, 25, 38). — Krystallisiert wasserfrei in Oktaedern, mit 1  $H_2O$  in prismatischen Nadeln.  $[\alpha]_D$ : 8,66° (1,8481 g wasserfreier Subst. in 25 ccm wäßr. Lösung). Ist einbasisch. — Zersetzt sich bei 260° unter Bräunung. Beständig gegen kochendes Alkali und Salpetersäure. Bei 4-stdg. Erhitzen von Cysteinsäure mit  $7\frac{1}{2}$  Tln. Wasser auf 235–240° wird  $CO_2$  abgespalten, und es entsteht Taurin (S. 528). Wird Cysteinsäure mit Barytwasser auf 150° erhitzt, so entsteht Serin  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . —  $KC_3H_5O_5NS + H_2O$ . Krystallinisch. —  $HO \cdot CuC_3H_5O_5NS$ . Tiefblaue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Bariumsalz. Amorph. —  $HO \cdot ZnC_3H_5O_5NS + 3 H_2O$ . Nadeln. Verliert bei Zimmertemperatur langsam 1  $H_2O$ .

### 2. Aminoderivat einer Sulfonsäure der Butansäure $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**4-Amino-butansäure-sulfonsäure-(2),  $\gamma$ -Amino-buttersäure- $\alpha$ -sulfonsäure**  $C_4H_7O_5NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot SO_3H$ . *B.* Man erhitzt  $\gamma$ -Phthalimido- $\alpha$ -rhodanbuttersäure-methylester (Syst. No. 3214) mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140° oder kocht  $\gamma$ -Phthalimido- $\alpha$ -mercapto-buttersäure mit 20%iger Salzsäure und behandelt das hierbei erhaltene salzsaure Salz der  $\alpha$ -Mercapto- $\gamma$ -amino-buttersäure in wäßr. Lösung mit Bromwasser (GABRIEL, GOLMAN, *B.* 41, 516). — Nadelsterne (aus wenig Wasser durch heißen Alkohol). Schmilzt bei 263° unter starkem Schäumen.

## IX. Hydroxylamine.

### A. Monohydroxylamine.

#### Monohydroxylamine $C_nH_{2n+3}ON$ .

**1. Hydroxylamino-methan, N-Methyl-hydroxylamin,  $\beta$ -Methyl-hydroxylamin**  $CH_5ON = CH_3 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Entsteht neben Methylamin bei der Reduktion von Nitromethan mit 1 Mol.-Gew. eisenfreiem Zinnchlorür und Salzsäure (HOFFMANN, V. MEYER, *B.* 24, 3531). Durch elektrolytische Reduktion von Nitromethan in alkoh.-schwefelsaurer Lösung bei 15–20° (PIERON, *Bl.* [3] 21, 783). Beim Erhitzen von N-Methyl-isobenzaldoxim  $(C_6H_5 \cdot CH=N \cdot CH_3)$  (Syst. No. 4194) mit Salzsäure (DITTRICH, *B.* 23, 3598).

Beim Erhitzen von m-Nitro-N-methyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit Salzsäure (KJELLIN, *B.* 26, 2382). — *Darst.* Eine Mischung von 100 g Nitromethan, 60 g Chlorammonium und 800 g Wasser wird unter beständigem Turbinieren in 2–3 Stdn. bei 0–15° mit 275 g Zinkstaub versetzt; die filtrierte Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft (MAJER; vgl. BECKMANN, *A.* 365, 204; s. a. SCHEIBER, *A.* 365, 225 Anm.); man zersetzt das salzsaure Salz durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung und reinigt das freie Methylhydroxylamin durch Vakuumdestillation (KJE.). — Hygroskopische Prismen (KJE.). *F.*: 42° (bei raschem Erhitzen) (KJE.). *Kp.*<sub>760</sub>: 62,5° (KJE.). *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0003 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214; *B.* 26, 2515). Sehr leicht löslich in Wasser und den niederen Alkoholen, schwer in Äther, Ligroin und Benzol (KJE.). *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,41415; *n*<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,41638; *n*<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,42639 (BR.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (KJE.). Gibt beim Erhitzen mit FEHLING'scher Lösung CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und Methylamin (KIRPAL, *B.* 25, 1715). Gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine rotviolette Färbung (KJE.). Wird von starker Jodwasserstoffsäure bei 120° zu Methylamin reduziert (KJE.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 210–220° entsteht NH<sub>3</sub> und vielleicht Formaldehyd (KJE., *B.* 26, 2382; 30, 1894). Mit Phenylisocyanat entsteht N-Oxy-N-methyl-N'-phenylharnstoff (BECKMANN, *A.* 365, 211).

$CH_5ON + HCl$ . Zerfließliche Prismen. *F.*: 88–90° (KJE.), 85–90° (KL.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). —  $CH_5ON + HBr$ . Hygroskopische Nadeln. *F.*: 73° (SCH.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

**O-Methyl-hydroxylamin,  $\alpha$ -Methyl-hydroxylamin, Methoxylamin**  $CH_3ON = CH_3 \cdot O \cdot NH_2$  s. Bd. I, S. 288.

**O,N-Dimethyl-hydroxylamin,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-hydroxylamin**  $C_3H_7ON = CH_3 \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-Methoxy-N-methyl-urethan (S. 535) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (JONES, *Am.* 20, 43). — Farblose Flüssigkeit von süßlichem, nicht ammoniakalischem Geruch. *Kp.*: 42,2–42,6°. — Reduziert nicht Silbernitrat oder FEHLING'sche Lösung. —  $C_3H_7ON + HCl$ . Tafeln. *F.*: 115–116°. —  $2 C_3H_7ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Rote Prismen. *F.*: 180° (Zers.).

**N-Methyl-O-äthyl-hydroxylamin,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-hydroxylamin**  $C_5H_9ON = CH_3 \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen des N-Äthoxy-N-methyl-urethans (S. 535) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (JONES, *Am.* 36, 257). — Süßlich riechende Flüssigkeit. *Kp.*: 65–65,5°. —  $C_5H_9ON + HCl$ . Nadeln (aus Chloroform + absol. Äther). *F.*: 74–75°. In siedendem Chloroform leicht löslich. —  $2 C_5H_9ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbenes Pulver. *F.*: 170–171° (Zers.).

**Trimethylaminoxid**, „Trimethylhydroxylamin“  $C_3H_7ON = (CH_3)_3NO$  s. S. 49.

**Methoxytrimethylammoniumhydroxyd**  $C_4H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(O \cdot CH_3) \cdot OH$  s. S. 50.

**N,N'-Dimethyl-oxaldihydroxamsäure-diäthyläther**  $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot (C_2H_5 \cdot O)N \cdot CO \cdot CO \cdot N(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz des Oxaldihydroxamsäure-diäthyläthers (Bd. II, S. 555—556), verteilt in Äther, und Methyljodid (W. LOSSEN, BEHREND, B. 27, 1112). — Allmählich erstarrendes Öl. Mischbar mit Alkohol und Äther.

**N-Oxy-N,N'-dimethyl-thioharnstoff**  $C_3H_7ON_2S = CH_3 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Methyl-hydroxylamin und Methylsenföl in alkoh. Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 125). — Nadeln oder dicke Krystalle. F: 104°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich in Äther und Wasser. Die Lösung wird von  $FeCl_3$  grün gefärbt. —  $(C_2H_5ON_2S)_2AuCl$ . Nadeln. —  $C_2H_5ON_2S \cdot AuCl_2$ .

**N-Oxy-N-methyl-N'-allyl-thioharnstoff**  $C_5H_{10}ON_2S = CH_3 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Methyl-hydroxylamin und Allylsenföl (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 127). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (HEDSTRÖM, A. 298, 128; Z. Kr. 26, 513; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 561). F: 54° (Kj., Ku.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol (Kj., Ku.).

**O,N-Dimethyl-N-carbäthoxy-hydroxylamin**, **O,N-Dimethylderivat des Carbohydroxamsäureäthylesters**, **N-Methoxy-N-methyl-urethan**  $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot N(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Methyljodid und dem Kaliumsalz des N-Oxy-urethans (Bd. III, S. 96), neben Methoxyurethan (JONES, Am. 20, 40, 42). — Farbloses Öl. Kp: 150—155°. — Gibt mit konz. Salzsäure salzsaures O,N-Dimethyl-hydroxylamin.

**N-Methyl-O-äthyl-N-carbäthoxy-hydroxylamin**, **N-Methyl-O-äthyl-derivat des Carbohydroxamsäureäthylesters**, **N-Äthoxy-N-methyl-urethan**  $C_6H_{13}O_3N = CH_3 \cdot N(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus N-Äthoxy-urethan bei Einw. der berechneten Menge Methyljodid und Natriumäthylat (JONES, Am. 38, 256). — Farbloses, fuselölartig riechendes Öl. Kp: 166—167°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure salzsaures N-Methyl-O-äthyl-hydroxylamin.

**N-Nitroso-N-methyl-hydroxylamin**,  **$\beta$ -Nitroso- $\beta$ -methyl-hydroxylamin**  $CH_3O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot OH$  s. **Methylnitrosohydroxylamin**, S. 566.

**Disulfid des N,N-Dimethyl-thiohydroxylamins**, **N,N'-Dithio-bis-dimethylamin**  $C_4H_{12}N_2S_2 = (CH_3)_2N \cdot S \cdot S \cdot N(CH_3)_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew.  $S_2Cl_2$ , gelöst in absol. Äther, in die gekühlte Lösung von 4 Mol.-Gew. Dimethylamin in trockenem Äther; man destilliert die abfiltrierte Lösung im Vakuum (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 28, 166). — Rötlichgelbe Flüssigkeit. Kp: 170—180° (Zers.); Kp<sub>22</sub>: 82—83°. — Zerfällt mit Säuren in Schwefel,  $SO_2$  und Dimethylamin.

**2. Hydroxylamino-äthan**, **N-Äthyl-hydroxylamin**,  **$\beta$ -Äthyl-hydroxylamin**  $C_4H_9ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot OH$ . B. Aus Hydroxylamin und Äthyljodid (LOBRY DE BRUYN, R. 13, 48; HANTZSCH, HILLAND, B. 31, 2065; vgl. dagegen DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 807). Durch elektrolytische Reduktion von Nitroäthan in schwefelsaurer Lösung bei 15—20° (PIERRON, Bl. [3] 21, 784). Bei 8-stdg. Erhitzen von N-Äthyl-O-benzyl-hydroxylamin mit konz. Salzsäure auf 140° (BEHREND, LEUCHS, A. 257, 239). Beim Kochen von 1 Tl. m-Nitro-N-äthyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit 7 Tln. konz. Salzsäure (KJELLIN, B. 26, 2378). Aus dem salzsauren Salz macht man das Äthylhydroxylamin mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung frei, worauf man es durch Vakuumdestillation reinigt (K.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 59—60° (K.). Verflüchtigt sich an der Luft völlig (K.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9079 (BRÜHL, B. 26, 2516); D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,9079 (Br., Ph. Ch. 16, 214; B. 26, 2515). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und kaltem Ligroin (K.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,41381; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,41519; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42463 (Br., B. 26, 2515); n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,41381; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,41519; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,42463 (Br., Ph. Ch. 16, 214). — Reduziert FEHLINGSCHE Lösung (K.). Wird von Jodwasserstoffsäure bei 120° zu Äthylamin reduziert (K.). Verbindet sich mit Phenylisocyanat zu N-Oxy-N-äthyl-N'-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1631) (K.). — Saures Oxalat  $C_2H_7ON + C_2H_2O_4$ . Blättchen (aus Wasser). F: 95—97°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.).

**O-Äthyl-hydroxylamin**,  **$\alpha$ -Äthyl-hydroxylamin**, **Äthoxylamin**  $C_2H_7ON = C_2H_5 \cdot O \cdot NH_2$  s. Bd. I, S. 336.

**O-Methyl-N-äthyl-hydroxylamin**,  **$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-hydroxylamin**  $C_4H_9ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus dem N-Methoxy-N-äthyl-urethan (S. 537) beim Erhitzen mit



konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (JONES, *Am.* 38, 255). — Farbloses, süßlich riechendes Öl. Kp: 60–61°. — Hydrochlorid. Farblose, leicht zerfließliche Krystallmasse. F: ca. 46–47°. —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{ON} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefarbige körnige Masse. F: 174–175° (Zers.).

**O.N-Diäthyl-hydroxylamin**,  $\alpha,\beta$ -Diäthyl-hydroxylamin  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Entsteht beim Erwärmen von O-Äthyl-hydroxylamin mit Äthylbromid; man zersetzt die gebildeten Salze durch KOH, stellt aus den freien Basen das saure Oxalat des O.N-Diäthyl-hydroxylamins her und zerlegt es durch Destillation mit KOH (LOSSEN, *A.* 252, 230). — Flüssig. Riecht nach Heringslake (L.). Kp: 83°; D°: 0,829 (L.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (L.). — Reduziert in der Wärme Silberlösung (L.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° entstehen Äthylchlorid und Äthylamin (L.). —  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} + \text{HCl}$ . Öl. —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Blättchen (aus absol. Alkohol + Benzol). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (L.). — Saures Oxalat  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (HECHT, *A.* 252, 237; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 145). F: 112° (L.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (L.). —  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther + Benzol). F: 158° (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.).

**N.N-Diäthyl-hydroxylamin**,  $\beta,\beta$ -Diäthyl-hydroxylamin  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{OH}$ . B. Aus Hydroxylamin und Äthyljodid (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* 75, 800). — Durch 24-stdg. Einw. von Wasserstoffsuperoxyd-Lösung auf Diäthylamin (D., G., *Soc.* 75, 1009; HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* 37, 3234). — Aus dem Additionsprodukt, welches Diphenylnitrosamin mit Zinkdiäthyl bildet, durch Zers. mit Wasser, neben Diphenylamin und Zinkhydroxyd (LACHMAN, *B.* 33, 1022). Durch Behandlung von Äthylmagnesiumjodid mit Stickstoffdioxid in stark gekühlter äther. Lösung und Zerlegen des öligen Prod. mit Wasser (WIELAND, *B.* 36, 2316). Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Isoamylnitrit in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (MOUREU, *C. r.* 132, 838). Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (M., *C. r.* 132, 838; BEWAD, *B.* 40, 3080; *JK.* 39, 969). Durch Einw. von Äthylzinkjodid auf Isoamylnitrit in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (B., *B.* 40, 3071; *JK.* 39, 956). Zinkdiäthyl wird mit Isoamylnitrit (oder einem anderen Alkylnitrit) in äther. Lösung unter Kühlung zusammengebracht; das Produkt wird nach mehreren Monaten mit Wasser zersetzt (B., *JK.* 32, 420; *J. pr.* [2] 63, 100). Zu einer Lösung von 175 g Zinkdiäthyl in Äther wird unter Eiskühlung eine ebensolche Lösung von 64 g Nitrosylchlorid zugetropft; nach einigen Stunden zersetzt man mit Wasser (B., *J. pr.* [2] 76, 62).

Faulig riechende Flüssigkeit (WIE.). Erstarrt in der Kälte zu Lamellen (M.). Schmilzt gegen –10° (M.). Kp: 130–134° (Zers.) (D., G., *Soc.* 75, 800); Kp<sub>760</sub>: 132,5–133° (B., *B.* 40, 3071; *JK.* 39, 957); Kp<sub>757</sub>: 132–132,5°; Kp<sub>10</sub>: 40,5–41° (B., *JK.* 32, 436; *J. pr.* [2] 63, 100); Kp<sub>96</sub>: 76° (WIE.); Kp<sub>15</sub>: 47–49° (L.), 51–54° (H., Wo.). Ungemein flüchtig, selbst mit Ätherdämpfen (L.). D<sub>4</sub>: 0,8771 (D., G., *Soc.* 75, 800), 0,8784 (L.); D<sub>20</sub>: 0,8670; D<sub>4</sub>: 0,8853 (B., *JK.* 32, 436; *J. pr.* [2] 63, 100). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (L.). — Reagiert schwach alkalisch gegen Lackmus und Phenolphthalein (L.). — Reduziert Silbernitrat, Quecksilberchlorid und beim Erhitzen Kupfersulfat (D., G., *Soc.* 75, 800). Bei der Oxydation mit Kupferoxydsalzen entstehen Acetaldehyd, NH<sub>3</sub>, Äthylamin und Diäthylamin (B., *JK.* 32, 432; *J. pr.* [2] 63, 102). Die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure liefert Diäthylamin (B., *JK.* 32, 430; *J. pr.* [2] 63, 101). Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht Diäthylamin (D., G., *Soc.* 75, 801). Beim Erhitzen des  $\beta,\beta$ -Diäthyl-hydroxylamins in schwach essigsaurer Lösung auf 170–180° entstehen Äthylamin und Acetaldehyd (D., G., *Soc.* 75, 801). Beim Kochen von  $\beta,\beta$ -Diäthyl-hydroxylamin mit CS<sub>2</sub> entstehen diäthylthiocarbaminsaures Diäthylamin und Schwefel (H., Wo.).

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} + \text{HCl}$ . Zerfließliche Tafeln. F: 63° (WIE.), 72–73° (B., *JK.* 32, 430; *J. pr.* [2] 63, 101). —  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} + \text{HBr}$ . Sehr hygroskopische Krystalle. F: 55–56,5° (B., *JK.* 32, 439; *J. pr.* [2] 63, 105). — Oxalat  $2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Nadeln (aus wenig Methylalkohol). F: 138° (WIE.), 136–137° (D., G., *Soc.* 75, 800).

**N'-Oxy-N-methyl-N'-äthyl-thioharnstoff**  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus N-Äthyl-hydroxylamin und Methylsenföl (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* 298, 128). — Nadeln. F: 114–116°, bei raschem Erhitzen 122°.

**N-Oxy-N,N'-diäthyl-thioharnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus wasserfreiem N-Äthyl-hydroxylamin und Äthylsenföl in äther. Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* 298, 122). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (HEDSTRÖM, *A.* 298, 123; *Z. Kr.* 26, 513; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 557). F: 81° (Kj., Ku.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol (Kj., Ku.). — Scheidet in wäsr. Lösung auch beim Kochen keinen Schwefel ab (Kj., Ku.). In wäsr. oder alkoh. Lösung gibt FeCl<sub>3</sub> grüne Färbung (Kj., Ku.). —  $\text{AgC}_2\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (Kj., Ku.). —  $\text{Cl}_2\text{AuC}_2\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$ . Nadeln (Kj., Ku.).

**N-Oxy-N-äthyl-N'-allyl-thioharnstoff**  $C_6H_{11}ON_2S = C_2H_5 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . *B.* Aus N-Äthyl-hydroxylamin und Allylsenföhl (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, A. 298, 127). — Vierendeige Tafeln. F: 66–67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther.

**O-Methyl-N-äthyl-N-carbäthoxy-hydroxylamin, O-Methyl-N-äthyl-derivat des Carbohydroxamsäureäthylesters, N-Methoxy-N-äthyl-urethan**  $C_6H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot N(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus N-Methoxy-urethan  $CH_3 \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  durch Einw. der berechneten Menge Natriumäthylat und Äthyljodid in alkoh. Lösung (JONES, Am. 38, 254). — Öl von charakteristischem, an Amylalkohol erinnerndem Geruch. Kp: 165–166°. — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr in salzsaures O-Methyl-N-äthyl-hydroxylamin über.

**Sulfid des N,N-Diäthyl-thiohydroxylamins, N,N'-Thio-bis-diäthylamin**  $C_6H_{20}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Einw. von  $SCl_2$  auf Diäthylamin in alkoh. oder Ligroin-Lösung unter Kühlung (LENGFELD, STIEGLITZ, B. 28, 575; MICHAELIS, B. 28, 1016). — Flüssigkeit. Siedet gegen 190° unter geringer Zers. (L., St.);  $Kp_{15}$ : 87–87,5° (L., St.);  $Kp_{15}$ : 84–86° (M.). Löslich in Säuren (M.). — Zerfällt mit Säuren unter Abspaltung von Schwefel und Entbindung von  $SO_2$  (M.; L., St.). Wird von Wasser und Alkalien kaum verändert (L., St.).

**Disulfid des N,N-Diäthyl-thiohydroxylamins, N,N'-Dithio-bis-diäthylamin**  $C_6H_{20}N_2S_2 = (C_2H_5)_2N \cdot S \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew.  $S_2Cl_2$  in Äther (MICHAELIS, LUXEMBOURG, B. 28, 166). — Lichtgelbe Flüssigkeit.  $Kp_{25}$ : 137–138°. Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck unter Bildung von Diäthylamin, Schwefel und harzigen Produkten.

### 3. Hydroxylamine $C_3H_9ON$ .

**1. 1-Hydroxylamino-propan,  $\alpha$ -Hydroxylamino-propan, N-Propyl-hydroxylamin,  $\beta$ -Propyl-hydroxylamin**  $C_3H_9ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen von m-Nitro-N-propyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit Salzsäure, neben m-Nitrobenzaldehyd (KJELLIN, B. 30, 1892). Aus 1-Nitro-propan durch elektrolytische Reduktion (PIERON, Bl. [3] 21, 784). — Nadeln (aus Äther). F: ca. 46° (K.). Sehr flüchtig (K.). Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (K.). Reagiert basisch (K.). — Reduziert FEHLING'sche Lösung stark (K.).

**N-Äthyl-N-propyl-hydroxylamin,  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -propyl-hydroxylamin**  $C_5H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben wenig N-Propyl-N-[ $\alpha$ -methyl-butyl]-hydroxylamin aus Propylmagnesiumjodid und Nitroäthan (BEWAD, B. 40, 3075; H. 39, 963). Neben N-Äthyl-N-[ $\alpha$ -äthyl-propyl]-hydroxylamin aus Äthylmagnesiumjodid und Nitropropan (B., B. 40, 3077; H. 39, 966). Durch Einw. von 85 g Zinkdiäthyl auf 25 g Nitromethan in 100 g Äther unter Kühlung und Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (neben anderen Produkten) (B., H. 32, 506; J. pr. [2] 63, 209). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 147–150°. D: 0,8735; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8581. — Die Oxydation mit Kupfersulfat ergibt Acetaldehyd, Propionaldehyd, Ammoniak und Amine. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zinn und Salzsäure erhält man Äthylpropylamin. —  $C_5H_{13}ON + HCl$ . Hygroskopisch. F: 64–65°. —  $C_5H_{13}ON + HBr$ . Sehr hygroskopisch. F: 49–51°.

**N,N-Dipropyl-hydroxylamin,  $\beta,\beta$ -Dipropyl-hydroxylamin**  $C_6H_{15}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot OH$ . *B.* Aus Hydroxylamin und Propyljodid bei 3-stdg. Erhitzen in Methylalkohol auf dem Wasserbade (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 803). Neben Tripropylaminoxid bei der Einw. von Propyljodid auf salzsaures Hydroxylamin in propylalkoholischer Lösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumpropylat (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, B. 34, 2501). — Aus Dipropylamin und Wasserstoffsuperoxyd (D., G., Soc. 75, 1010; M., W., B. 33, 159). Entsteht neben Propylen durch Erhitzen von Tripropylaminoxid im Vakuum (M., W., B. 33, 161). — Durch Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Isopropylnitrit in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (BEWAD, B. 40, 3073; H. 39, 960). Durch Einw. von Zinkdipropyl auf Propylnitrit in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (B., H. 32, 444; J. pr. [2] 63, 106).

Farblose Tafeln von charakteristischem Geruch und ätzendem Geschmack. F: 28,5° bis 29,5° (BEWAD., H. 32, 451; J. pr. [2] 63, 107). Kp: 153–156° (DUNSTAN, GOULDING., Soc. 75, 804);  $Kp_{15}$ : 156–158° (B., B. 40, 3074; H. 39, 961);  $Kp_{30}$ : 72–74° (M., W., B. 33, 159).  $Kp_{17-20}$ : 69–70° (B., H. 32, 451; J. pr. [2] 63, 107). Wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien (B., H. 32, 451; J. pr. [2] 63, 107). — Reduziert  $CuSO_4$ ,  $AgNO_3$  und  $HgCl_2$  (D., G., Soc. 75, 804). Beim Oxydieren mit Kupfersulfat erhält man Propionaldehyd,  $NH_3$ , Propylamin und Dipropylamin (B. H. 32, 447; J. pr. [2] 63, 106). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure entsteht Dipropylamin (B., H. 32, 446; J. pr.

[2] 63, 107). Aus  $\beta,\beta$ -Dipropyl-hydroxylamin und wäßr. Natriumdisulfid-Lösung entsteht Dipropylsulfamidsäure (M., W., B. 33, 160). —  $C_3H_7ON + HCl$ . Nicht hygroskopisch. F: 88–89° (B., B. 40, 3074; Z. 39, 961). —  $C_3H_7ON + HBr$ . Ziemlich hygroskopisch. Sintert bei 70°; F: 74–75° (B., B. 40, 3074; Z. 39, 961). — Saures Oxalat  $C_3H_7ON + C_2H_2O_4$ . Rosettenförmige Krystalle (aus Methylalkohol + Äther). F: 139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (D., G., Soc. 75, 804).

**N-Oxy-N-propyl-N'-allyl-thioharnstoff**  $C_7H_{11}ON_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus N-Propyl-hydroxylamin und Allylsenföl (KJELLIN, B. 30, 1893). — Nadeln. F: 53–54°. — Gibt mit  $FeCl_3$  eine grünblaue Färbung.

**2. 2-Hydroxylamino-propan,  $\beta$ -Hydroxylamino-propan, N-Isopropyl-hydroxylamin,  $\beta$ -Isopropyl-hydroxylamin**  $C_3H_7ON = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot OH$ . B. Beim Kochen von m-Nitro-N-isopropyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit Salzsäure, neben m-Nitro-benzaldehyd (KJELLIN, B. 30, 1891). — Prismen (aus Ligroin). F: 87°. Sublimiert unter 25 mm Druck bei 40° in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Äther. —  $C_3H_7ON + HCl$ . Sehr hygroskopische Nadeln. F: ca. 55°. Gibt bei der trocknen Destillation Aceton und Salmiak (K., B. 30, 1895).

**N,N-Diisopropyl-hydroxylamin,  $\beta,\beta$ -Diisopropyl-hydroxylamin**  $C_6H_{13}ON = [(CH_3)_2CH]_2N \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von Hydroxylamin und Isopropyljodid in methylalkoholischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, Soc. 75, 804). Durch Einw. von Isopropyl-zinkjodid auf Isoamylnitrit in Äther unter Kühlung und darauffolgende Zersetzung mit Wasser (BEWAD, B. 40, 3068; Z. 39, 947). — Flüssigkeit von kaustisch-bitterem Geschmack. Kp: 137–142° (D., G.). — Reduziert Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze (D., G.; B.). Liefert mit Zinn und Salzsäure Diisopropylamin (B.). —  $C_6H_{13}ON + HCl$ . Nicht hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 144–145° (B.).

**N-Oxy-N-isopropyl-harnstoff**  $C_4H_9O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus N-Isopropyl-hydroxylamin und konz. Kaliumcyanatlösung in stark gekühlter, methylalkoholischer Lösung (KJELLIN, B. 30, 1892). — Breite Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 104–106° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt mit  $FeCl_3$  eine rotstichig-blaue Färbung.

**4. 2-Hydroxylamino-butan,  $\beta$ -Hydroxylamino-butan, N-sek.-Butyl-hydroxylamin,  $\beta$ -sek.-Butyl-hydroxylamin**  $C_4H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot OH$ .

**N-Äthyl-N-sek.-butyl-hydroxylamin,  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -sek.-butyl-hydroxylamin**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$ . B. Neben N,N-Diäthyl-hydroxylamin durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (BEWAD, B. 40, 3080; Z. 39, 969). Durch Einw. von Äthylzinkjodid auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (B., B. 40, 3072; Z. 39, 958). Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf Nitroäthan in Äther und Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (BEWAD, Z. 30, 126; 32, 460; J. pr. [2] 63, 194; vgl. LACHMAN, B. 32, 27; 33, 1031). — *Dars.* Man läßt 18,5 g Nitroäthan 3 Wochen unter Luftabschluß auf eine Lösung von 60 g Zinkdiäthyl in 70 ccm Äther einwirken, gießt die Lösung dann in Eiswasser und destilliert mit Dampf. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisiert, die wäßr. Schicht desselben eingedampft und aus dem Rückstand die Base durch Natronlauge abgeschieden (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, B. 34, 2503). — Flüssig. Kp<sub>760</sub>: 154–157°; Kp<sub>710</sub>: 84–87° (M., W.); Kp<sub>756</sub>: 155–158°; Kp<sub>3</sub>: 57–58°; D<sub>4</sub>: 0,892; D<sub>20</sub>: 0,8757 (B., Z. 32, 475; J. pr. [2] 63, 202). In Wasser schwer löslich, in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich (B., Z. 32, 475; J. pr. [2] 63, 202). — Durch den Luftsauerstoff, durch Kupferoxyd-, Eisenoxyd-, Quecksilberoxyd- und Silbersalze leicht oxydierbar (B., Z. 32, 470; J. pr. [2] 63, 198). Bei der Oxydation mit Kupfersulfat resultieren  $NH_3$ , sekundäres Butylamin, Äthyl-sek.-butyl-amin, Acetaldehyd und Methyläthylketon (B., Z. 32, 471; J. pr. [2] 63, 199). Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Schwefelsäure liefert Äthyl-sek.-butyl-amin (B., Z. 32, 466; J. pr. [2] 63, 197). Beim Einleiten von  $SO_2$  in die Benzol-Lösung entsteht Äthyl-sek.-butyl-sulfamidsäure (M., W.). —  $C_6H_{13}ON + HCl$ . Hygroskopisch. F: 56–57° (B., Z. 32, 465; J. pr. [2] 63, 196). — Neutrales Oxalat.  $2C_6H_{13}ON + C_2H_2O_4$ . Wärschen. F: 114–114,5° (B.). — Saures Oxalat.  $C_6H_{13}ON + C_2H_2O_4$ . F: 93–95° (B.).

**5. Hydroxylamine  $C_5H_{13}ON$ .**

**1. 2-Hydroxylamino-pentan,  $\beta$ -Hydroxylamino-pentan, N-[Methylpropylcarbin]-hydroxylamin, N-[ $\alpha$ -Methyl-butyl]-hydroxylamin, N-sek.-n-Amyl-hydroxylamin**  $C_5H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot OH$ .

**N-Propyl-N-sek.-n-amylihydroxylamin, N-Propyl-N-[ $\alpha$ -methyl-butyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Neben viel N-Äthyl-N-propylhydroxylamin durch Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (BEWAD, *B.* 40, 3075; *JK.* 39, 963). Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (*B.*, *JK.* 32, 511; *J. pr.* [2] 63, 223). — Flüssig. Kp: 183°; Kp<sub>760</sub>: 90,5–92°. D<sub>4</sub>: 0,8807; D<sub>20</sub>: 0,8654. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien. — Wird von Kupfersulfat unter Bildung von Methylpropylketon, Propionaldehyd, 2-Amino-pentan und NH<sub>3</sub> oxydiert. Die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure liefert Propyl-sek.-n-amyliamin  $C_8H_{17} \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_4H_9$ . —  $C_8H_{17}ON + HCl$ . Hygroskopische Krystalle. F: 63–65°.

**2. 3-Hydroxylamino-pentan,  $\gamma$ -Hydroxylamino-pentan, N-[Diäthylcarbin]-hydroxylamin, N-sek.-n-Amylihydroxylamin, N-[ $\alpha$ -Äthyl-propyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2CH \cdot NH \cdot OH$ .

**N-Äthyl-N-[diäthylcarbin]-hydroxylamin, N-Äthyl-N-sek.-n-amylihydroxylamin, N-Äthyl-N-[ $\alpha$ -äthyl-propyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2CH \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben N-Äthyl-N-propylhydroxylamin durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Nitropropan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (BEWAD, *B.* 40, 3077; *JK.* 39, 966). Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf 1-Nitro-propan in Äther und Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (*B.*, *JK.* 32, 480; *J. pr.* [2] 63, 203). — Öl. F: –8°. Kp<sub>760</sub>: 167–170°; Kp<sub>8</sub>: 65–67°. D<sub>4</sub>: 0,8903; D<sub>20</sub>: 0,8744. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien. — Bei der Oxydation mit Kupfersulfat entstehen Acetaldehyd, Diäthylketon, [Diäthylcarbin]-amin, Äthyl-sek.-n-amyliamin und NH<sub>3</sub>. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure oder Zinn und Salzsäure entsteht Äthyl-sek.-n-amyliamin. —  $C_8H_{17}ON + HCl$ . Sehr hygroskopisch. Sintert bei 75°; F: 60–63°. —  $C_8H_{17}ON + HI$ . Krystallpulver. — Oxalat.  $2C_8H_{17}ON + C_2H_2O_4$ . F: 118–119°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

**3. 2-Hydroxylamino-2-methyl-butan,  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -methyl-butan, N-[Dimethyläthylcarbin]-hydroxylamin, N-tert.-Amylihydroxylamin**  $C_8H_{17}ON = C_4H_9 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ .

**N-Äthyl-N-tert.-amylihydroxylamin**  $C_8H_{17}ON = C_4H_9 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf 2-Nitro-propan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (BEWAD, *JK.* 32, 490; *J. pr.* [2] 63, 218). — Flüssig. Kp<sub>760</sub>: 156–160°; Kp<sub>12</sub>: 58,5–60,5°. D<sub>4</sub>: 0,8912. — Bei der Oxydation mit Kupfersulfat resultieren Acetaldehyd, Aceton, Methyläthylketon (?), tert.-Amyliamin  $C_4H_9 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ , Äthyl-tert.-amyliamin  $C_4H_9 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ , eine Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 43–43,5° und NH<sub>3</sub>. Bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure erhält man Äthyl-tert.-amyliamin. —  $C_8H_{17}ON + HCl$ . Krystalle. F: 83°. —  $C_8H_{17}ON + HBr$ . Krystalle. F: 106–108°.

**4. 3-Hydroxylamino-2-methyl-butan,  $\gamma$ -Hydroxylamino- $\beta$ -methyl-butan, N-[Methylisopropylcarbin]-hydroxylamin, N-[ $\alpha$ , $\beta$ -Dimethyl-propyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot OH$ .

**N-Isopropyl-N-[methylisopropyl-carbin]-hydroxylamin, N-Isopropyl-N-[ $\alpha$ , $\beta$ -dimethyl-propyl]-hydroxylamin**  $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot N(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Einw. von Isopropylzinkjodid auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (BEWAD, *B.* 40, 3068; *JK.* 39, 954). — Flüssigkeit von kaustisch-bitterem Geschmack. Kp<sub>8</sub>: 60–63°. D<sub>4</sub>: 0,8908; D<sub>20</sub>: 0,8736. — Reduziert Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze. Gibt mit Zinn und Salzsäure Isopropyl-[ $\alpha$ , $\beta$ -dimethyl-propyl]-amin. —  $C_8H_{17}ON + HCl$ . Sintert bei 104°; F: 107–110°. —  $C_8H_{17}ON + HBr$ . Sintert bei 100°; F: 103–105°.

## 6. Hydroxylamine $C_6H_{13}ON$ .

**1. 3-Hydroxylamino-hexan,  $\gamma$ -Hydroxylamino-hexan, N-[Äthylpropylcarbin]-hydroxylamin**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2CH_3) \cdot NH \cdot OH$ .

**N-Propyl-N-[äthylpropylcarbin]-hydroxylamin**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2CH_3) \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf 1-Nitro-propan in Äther und Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (BEWAD, *JK.* 32, 518; *J. pr.* [2] 63, 229). — Flüssig. Kp: 185°; Kp<sub>12</sub>: 95–97°. D<sub>4</sub>: 0,8815; D<sub>20</sub>: 0,8637. —  $C_6H_{13}ON + HCl$ . Hygroskopische Krystalle. F: 52–54°. —  $C_6H_{13}ON + HBr$ . F: 44–45°.

**2. 2-Hydroxylamino-2-methyl-pentan,  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -methyl-pentan, N-[Dimethylpropylcarbin]-hydroxylamin, N-[ $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-butyl]-hydroxylamin**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ .

**N-Propyl-N-[dimethylpropylcarbin]-hydroxylamin**, **N-Propyl-N-[ $\alpha,\alpha$ -dimethyl-butyl]-hydroxylamin**  $C_7H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Zinkdipropyl auf 2-Nitro-propan in Äther und Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (BEWAD, *HK.* 32, 523; *J. pr.* [2] 63, 234). — Flüssig.  $Kp_{7-8}$ : 74—77°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien. — Bei der Oxydation mit Kupfersulfat erhält man Propionaldehyd, Aceton, Methylpropylketon, eine Nitroverbindung, Amine und  $NH_3$ . —  $C_7H_{17}ON + HCl$ . *F.*: 77—81°.

## 7. Hydroxylamine $C_7H_{17}ON$ .

1. **4-Hydroxylamino-2-methyl-hexan**,  **$\delta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -methyl-hexan**, **N-[Äthylisobutylcarbin]-hydroxylamin**  $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot OH$ .

**N-Äthyl-N-[äthylisobutylcarbin]-hydroxylamin**  $C_9H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf 4-Nitro-2-methyl-butan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (BEWAD, *HK.* 32, 500; *J. pr.* [2] 63, 212). — Sirupöse Flüssigkeit.  $Kp_{12-13}$ : 91,5—93,5°.  $D_4^{20}$ : 0,8797;  $D_4^{25}$ : 0,8641. — Bei der Oxydation mit Kupfersulfat resultieren Acetaldehyd, Äthylisobutylketon, Spuren von Isovaleraldehyd, [Äthylisobutylcarbin]-amin und Äthyl-[äthylisobutylcarbin]-amin  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . —  $C_9H_{21}ON + HCl$ . Hygroskopische Masse. *F.*: 66—74°.

2. **3-Hydroxylamino-3-äthyl-pentan**,  **$\gamma$ -Hydroxylamino- $\gamma$ -äthyl-pentan**, **N-[Tridäthylcarbin]-hydroxylamin**  $C_7H_{17}ON = (C_2H_5)_3C \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Durch Einw. von überschüssigem Zinkdiäthyl auf Chlorpikrin in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (neben anderen Produkten) (BEWAD, *HK.* 32, 529; *J. pr.* [2] 63, 237). — Feinkrystallinisch. *F.*: 68,5—69,5°.  $Kp$ : 185° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Äther und Benzol. — Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure entsteht 3-Amino-3-äthyl-pentan. —  $C_7H_{17}ON + HCl$ . Prismen. *F.*: 146—146,5°.

## B. Dihydroxylamine.

**1.2-Bis-hydroxylamino-äthan(?)**, **Äthylendihydroxylamin(?)**  $C_2H_8O_2N_2 = HO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$  (?) s. Bd. I, S. 761, Z. 2 v. u.

## C. Oxy-hydroxylamine.

[(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Hydroxylamine sind.]

### 1. Hydroxylaminoderivat einer Dioxy-Verbindung.

**Hydroxylaminoderivat [des 2-Methyl-propandiols-(1.3)]**  $C_4H_{10}O_2 = (HO \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_3$ .

**2-Hydroxylamino-2-methyl-propandiol-(1.3)**,  **$\alpha,\gamma$ -Dioxy- $\beta$ -hydroxylamino- $\beta$ -methyl-propan**, **N-[Dioxy-tert.-butyl]-hydroxylamin**  $C_4H_{11}O_2N = (HO \cdot CH_2)_2C(CH_3) \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Aus 2-Nitro-2-methyl-propandiol-(1.3) (Bd. I, S. 480) durch Reduktion mit Natrium-amalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (PILORY, RUFF, *B.* 30, 2058). — Flache, an den Enden zugespitzte Prismen (aus Alkohol-Äther). *F.*: 122—123° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Schmeckt süß. — Reagiert alkalisch. Wird von  $HgO$  zu Acetylcarbinoloxim  $OH \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$  (Bd. I, S. 823) oxydiert. — Oxalat  $2C_4H_{11}O_2N + C_2H_2O_4$ . Derbe, quadratische, sehr hygroskopische Säulen (aus 95%igem Alkohol). *F.*: 95—96°. Zersetzt sich oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Essigester, unlöslich in Äther und Benzol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

## 2. Hydroxylaminoderivat einer Trioxy-Verbindung.

**Hydroxylaminoderivat des 2-Methylol-propandiols-(1.3)**  $C_4H_{10}O_3 = (HO \cdot CH_2)_3CH$ .

**2-Hydroxylamino-2-methylol-propandiol-(1.3),  $\alpha,\gamma$ -Dioxy- $\beta$ -hydroxylamino- $\beta$ -oxymethyl-propan, N-[Trioxy-tert.-butyl]-hydroxylamin, „Isobutylglyceryl- $\beta$ -hydroxylamin“**  $C_4H_{11}O_4N = (HO \cdot CH_2)_3C \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-2-methylol-propandiol-(1.3)  $(HO \cdot CH_2)_3C \cdot NO_2$  (Bd. I, S. 520) mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 1658). — Prismen (aus Alkohol). *F.* 140°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, ziemlich schwer in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther. Schmeckt süßlich. Reagiert alkalisch. — Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte. Gibt bei der Oxydation mit  $HgO$  das Dioxy-aceton-oxim (Bd. I, S. 848) neben  $CH_2O$ . Wird in alkoh. Lösung von Benzolsulfochlorid grünblau, in wäßr. von  $FeCl_3$  erst braun, dann vorübergehend blau gefärbt. — Oxalat  $2C_4H_{11}O_4N + C_2H_2O_4$ . Blättchen (aus Alkohol). *F.* 141° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äthylalkohol und Methylalkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523.

**Triacetat**  $C_{10}H_{17}O_7N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_3 \cdot C \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Durch Reduktion des Triacetats  $(CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2)_3C \cdot NO_2$  (Bd. II, S. 148, Z. 11 v. u.) mit Aluminiumamalgam und Wasser (PILOTY, RUFF, *B.* 31, 222). — Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  entsteht die Verbindung  $(CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2)_3C \cdot NO$  (Bd. II, S. 148, Z. 22 v. u.). — Saures Oxalat  $C_{10}H_{17}O_7N + C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln (aus Essigester). Schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 95°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Essigester.

**N-Nitroso-N-[trioxy-tert.-butyl]-hydroxylamin**  $C_4H_{10}O_5N_2 = (HO \cdot CH_2)_3C \cdot N(NO) \cdot OH$  s. [Trioxy-tert.-butyl]-nitrosohydroxylamin, S. 574.

## D. Oxo-hydroxylamine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Hydroxylamine sind.)

**1. Hydroxylaminoderivat des 2-Methyl-pentanons-(4)**  $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**2-Hydroxylamino-2-methyl-pentanon-(4),  $\delta$ -Oxo- $\beta$ -hydroxylamino- $\beta$ -methyl-pentan, „Diacetonhydroxylamin“**  $C_6H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Durch Einw. von Hydroxylamin auf Mesityloxyd in gekühltem Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat, neben 3.3.5-Trimethyl-dihydroisoxazol  $(CH_3)_2C \cdot CH : C \cdot CH_3$  (Syst. No. 4191)



und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mesityloxim (HARRIES, JABLONSKI, *B.* 31, 549, 1376). Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mesityloxim-Hydrochlorid durch Kochen mit Wasser (H., GLEY, *B.* 32, 1331). Durch Reduktion von 2-Nitro-2-methyl-pentanon-(4) (Bd. I, S. 693) mit Aluminiumamalgam in Äther (H., FERRARI, *B.* 36, 659). — *Darst.* Durch Kochen von Mesityloxyd mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Wasser (H., GL., *B.* 31, 1808). — Sehr hygroskopische Blätter (aus Petroleumäther). *F.* 52°;  $Kp_{10}$ : 94–95° (H., J.). Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Solvenzien (H., J.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort (H., J.). Wird von Quecksilberoxyd zu 2-Nitroso-2-methyl-pentanon-(4) (H., J.), von Salpetersäure zu 2-Nitro-2-methyl-pentanon-(4) (H., F.) oxydiert. Wird von Natriumamalgam in schwach saurer Lösung zu Diacetonalkamin  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$  reduziert (H., J.). Liefert mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (H., F.). — Oxalat  $2C_6H_{13}O_3N + C_2H_2O_4$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F.* 145–147° (H., J.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Chloraurat und Chloroplatinat bilden sechseckige Prismen (H., J.).

**2. Hydroxylaminoderivat des 2.6-Dimethyl-heptanons-(4)**  $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**2.6-Bis-hydroxylamino-2.6-dimethyl-heptanon-(4),  $\delta$ -Oxo- $\beta,\zeta$ -bis-hydroxylamino- $\beta,\zeta$ -dimethyl-heptan, „Triacetondihydroxylamin“**  $C_9H_{20}O_5N_2 = HO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ . *B.* Aus Phoron und freiem Hydroxylamin in methylalkoho-

lischer Lösung (HARRIES, LEHMANN, *B.* 30, 2731). — Glashelle Prismen (aus Äther oder Petroläther) (H., FERRARI, *B.* 36, 657 Anm.). F: 112–114° (H., F.).  $Kp_{20}$ : 135° (H., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, Petroläther und Benzol (H., L.), ziemlich schwer in Äther (H., F.). — Die wäßrige Lösung verändert sich nicht beim Kochen (H., L.). Wird von  $HgO$  zu Dinitrosodiisopropylacetone  $ON \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NO$  (Bd. I. S. 710) oxydiert (H., JABLONSKI, *B.* 31, 550, 1379). Wird in saurer Lösung von Natriumamalgam zu Triacetonalkadiamin  $H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$  reduziert (H., L.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Triacetondiamin  $H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$  (H., L.). Das salzsaure Salz gibt beim Kochen der wäßr. Lösung das Anhydrid  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$  (Syst. No. 4543) (H., L.). Tri-



acetondihydroxylamin liefert ein Phenylhydrazon (H., F.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Blättchen (aus Alkohol-Äther). Fängt bei 116° an, unter Zers. zu schmelzen und schäumt bei 130° auf. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H., L.). — Oxalat  $C_6H_{20}O_3N_2 + C_2H_2O_4$ . Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 165° unter Aufschäumen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (H., L.).

**2.6-Bis-[nitrosohydroxylamino]-2.6-dimethyl-heptanon-(4)**  $C_9H_{18}O_5N_4 = HO \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(NO) \cdot OH$  s. S. 574.

## E. Hydroxylamino-carbonsäuren.

### Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren.

#### a) Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren $C_n H_{2n} O_2$ .

##### 1. Hydroxylaminoderivat der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$ .

**Hydroxylamino-äthansäure, Hydroxylamino-methan-carbonsäure, Hydroxylamino-essigsäure**  $C_2H_5O_2N = HO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 15–20 Minuten langem Kochen einer wäßr. 5–10%igen Lösung von Isonitraminoessigsäure  $HO \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit  $\frac{1}{10}$  Vol. rauchender Salzsäure; man verdunstet im Vakuum, löst den zurückbleibenden Sirup in wenig Wasser und neutralisiert nahezu mit Ammoniak (W. TRAUBE, *B.* 28, 2300). Bei kurzem Kochen von Isobenzaldoximessigsäure  $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 4194) mit konz. Salzsäure (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 309). — Tafeln (aus Alkohol) (T.). F: 135° (T.), 132° (H., W.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther; leicht löslich in Säuren und Alkalien (T.). — Reduziert  $AgNO_3$  und Fehlingsche Lösung sofort, schon in der Kälte (H., W.). Gibt bei der Oxydation Oximinooessigsäure (H., W.). Wird durch  $NaNO_2$  + Essigsäure in Isonitraminoessigsäure zurückverwandelt (T.).

**Hydroxylamin-O-essigsäure**  $C_2H_5O_2N = H_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. Bd. III, S. 235.

**Hydroxylamino-essigsäure-äthylester**  $C_4H_7O_2N = HO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Reduktion von Nitroessigsäureäthylester (Bd. II, S. 225) mit Aluminiumamalgam (WAHL, *Bl.* [3] 25, 924). — Nur in Form seines Carbanilsäurederivates  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 1631) isoliert.

##### 2. Hydroxylaminoderivate der Propansäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2-Hydroxylamino-propannitril,  $\alpha$ -Hydroxylamino-propionsäure-nitril**  $C_3H_5ON_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CN$ . *B.* Beim Stehen von Acetaldoxim mit konz. Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, RÖHDE, *B.* 25, 2070). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 97°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**$\beta, \beta'$ -Hydroxylimino-dipropionsäure-dimethylester,  $N, N$ -Diäthyl-hydroxylamin- $\beta, \beta'$ -dicarbonsäure-dimethylester**  $C_8H_{15}O_5N = HO \cdot N(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Acrylsäuremethylester und Hydroxylamin, neben  $\beta, \beta'$ -Hydroxylimino-dipropionsäure-methylester-hydroxylamid (S. 543) (HARRIES, HAARMANN, *B.* 37, 255). — Gelbliches Öl. Explodiert beim Erhitzen im Vakuum. — Reduziert Fehlingsche Lösung.  $HgO$  oxydiert zu Acrylsäure.

methylester und  $\beta$ -Oximino-propionsäuremethylester (?). —  $C_6H_{11}O_4N + HCl$ . Vierseitige Blättchen. Sintert bei  $82^\circ$ ; F:  $92^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. — Saures Oxalat  $C_6H_{11}O_4N + C_2H_2O_4 + H_2O$ . Nadeln. Sintert bei  $125^\circ$ ; F:  $131-132^\circ$ .

$\beta,\beta'$ -Hydroxylimino-dipropionsäure-methylester-hydroxylamid  $C_9H_{17}O_5N_2 = HO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Neben  $\beta,\beta'$ -Hydroxylimino-dipropionsäure-dimethylester bei 24-stdg. Stehen von molekularen Mengen Hydroxylamin und Acrylsäuremethylester in methylalkoh. Lösung; beim Einengen der Lösung im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck bei  $40-50^\circ$  scheidet sich zunächst das Hydroxylimino-dipropionsäure-methylester-hydroxylamid aus (HARRIES, HAARMANN, B. 37, 254). — Nadeln (aus Methylalkohol). F:  $124^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Leicht löslich in Alkalien. Unbeständig. — Reduziert FEHLINGSche Lösung. Die wäßr. Lösung wird durch  $FeCl_3$  dunkelrot gefärbt.

### 3. Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$ .

#### 1. Hydroxylaminoderivate der Butansäure $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Hydroxylamino-butansäure-(1),  $\alpha$ -Hydroxylamino-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Hydroxylamino-buttersäure  $C_4H_8O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CO_2H$ . S. auch den nächstfolgenden Artikel, 12 Zeilen weiter. — B. Man läßt das Nitril (s. u.) 3 Tage mit der 3-fachen Menge rauchender Salzsäure stehen (v. MILLER, PLÖCHL, B. 26, 1548). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei  $166-167^\circ$  unter stürmischer Zers. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, fast unlöslich in Alkohol. — Beim Schmelzen werden kohlensaures Ammonium und eine Pyridinbase abgespalten. Reduziert Silberlösung in der Kälte.

$\alpha$ -Hydroxylamino-butyronitril  $C_4H_8ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CN$ . B. Man schüttelt 10 g Propionaldoxim mit der Hälfte seines Volumens Blausäure gut durch und läßt das Gemisch 2 Tage stehen (v. M., P., B. 26, 1548). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F:  $86-87^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. — Reduziert Silberlösung schon in der Kälte. Wird von kalter rauchender Salzsäure in  $\alpha$ -Hydroxylamino-buttersäure übergeführt. Konz. Schwefelsäure erzeugt in der Kälte  $\alpha$ -Oximino-butyramid.

2- oder 3-Hydroxylamino-butansäure-(1),  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Hydroxylamino-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Hydroxylamino-buttersäure  $C_4H_8O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 3-tägigem Stehen von Crotonsäure mit alkoh. Hydroxylamin (POSNER, B. 36, 4316; vgl. P., B. 36, 2316). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F:  $144^\circ$ . Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in Wasser. Leicht löslich in Sodalösung. — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Kälte.

#### 2. Hydroxylaminoderivate der Methylpropansäure $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$ .

2-Hydroxylamino-methylpropansäure,  $\beta$ -Hydroxylamino-propan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure  $C_4H_8O_3N = (CH_3)_2C(NH \cdot OH) \cdot CO_2H$ .

##### a) Angaben von Münch.

B. Man erwärmt 1 Tl.  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäurenitril (S. 544) mit einem Gemisch von 8 Tln. konz. Schwefelsäure und 5,3 Tln. Wasser 2–3 Stdn. auf  $80-85^\circ$  (MÜNCH, B. 29, 64). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $168^\circ$  (unter Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther.

##### b) Angaben von Gomberg.

B. Durch Spaltung der  $\alpha$ -Isonitramino-isobuttersäure mit Salzsäure (GOMBERG, A. 300, 75). — Existiert in zwei Modifikationen: 1. Rhomboeder. F:  $195-196^\circ$ . 2. Weiße Prismen, die bei  $280^\circ$  noch nicht geschmolzen sind. Die erste geht beim Kochen mit Wasser manchmal in die zweite über. Unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in heißem Wasser. Reduziert Silberlösung und FEHLINGSche Lösung. Liefert mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Bleiacetat wieder isonitramino-isobuttersaures Blei.

$\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-methylester  $C_5H_{11}O_3N = (CH_3)_2C(NH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Von GOMBERG (A. 300, 77) wurde eine Verbindung als  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäure-methylester beschrieben, welche nach den Ausführungen von PILOTY, v. SCHWERIN (B. 34, 1868) möglicherweise als  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-methylester anzusehen ist.

$\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylester  $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2C(NH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Lösen des  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyriminoäthyläther-Bis-hydrochlorids (S. 544) in Wasser (PILOTY, v. SCHWERIN, B. 34, 1867). — Grünliches Öl. Löslich in Wasser. Wird beim Erwärmen blau.

Von GOMBERG (A. 300, 80) wurde eine Verbindung als  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäureäthylester beschrieben, welche nach PILOTY, v. SCHWERIN (B. 34, 1868) wahrscheinlich  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylester gewesen ist.



**$\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyramid**  $C_4H_9O_2N_2 = (CH_3)_2C(NH \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Stehen des  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyronitrils mit 5–6 Tln. konz. Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, MÜNCH, *B.* 26, 1552; MÜ., *B.* 29, 63). — *Darst.* Man leitet HCl bei 0° bis zur Sättigung in eine Lösung des  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäurenitrils in 10 Tln. Wasser (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* 34, 1866). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 114° (Zers.) (MÜ.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Äther (MÜ.). — Zerfällt beim Eindampfen mit Salzsäure in Aceton,  $CO_2$ ,  $NH_4Cl$  und sehr wenig  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure (MÜ.). —  $C_4H_9O_2N_2 + HCl$ . Krystalle. Monoklin (v. HAUSHOFER, *B.* 29, 63). Schmilzt bei 210° unter vollständiger Zers.; sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol usw. (MÜ.).

**$\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyriminoäthyläther**  $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C(NH \cdot OH) \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Bis-hydrochlorid entsteht beim Sättigen von 100 g  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyronitril in 900 ccm 100%igem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff bei 0° (P., v. SCH., *B.* 34, 1867). — Bishydrochlorid  $C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl$ . F: ca. 108° (Zers.). Läßt sich nicht umkrystallisieren. Sehr wenig löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt beim Lösen in Wasser  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylester.

**$\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyronitril**  $C_4H_8ON_2 = (CH_3)_2C(NH \cdot OH) \cdot CN$ . *B.* Aus Acetoxim mit konz. Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, MÜNCH, *B.* 25, 2070; *B.* 26, 1552). — *Darst.* Durch Stehen von 20 g reinem Acetoxim mit 7,5 g wasserfreier Blausäure bis zu beginnender Braunfärbung (MÜNCH, *B.* 29, 62). — Tafeln (aus Äther). Monoklin (MÜ.). F: 98,5° (MÜ.). Ziemlich leicht löslich in Äther, nicht in Petroläther (MÜ.). Zersetzt sich beim Liegen an der Luft (MÜ.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte (MÜ.). Wird durch Chlor in wäbr. Lösung zu  $\alpha$ -Nitroso-isobutyronitril oxydiert (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* 34, 1864). Mit konz. Salzsäure entsteht  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-amid (MÜ.).

**$\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyramidin**  $C_4H_{11}ON_3 = (CH_3)_2C(NH \cdot OH) \cdot C(NH) \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid wird erhalten, wenn man in eine Suspension von 300 g  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyriminoäther-Bis-hydrochlorid (s. o.) in 2 Liter 100%igen Alkohols unter häufigem Schütteln einen langsamen Strom von trockenem Ammoniak einleitet; als Nebenprodukt entsteht ein bei 221° schmelzender Körper, der durch Wasser unter Abspaltung von Ammoniak in eine bei 245° schmelzende Verbindung verwandelt wird (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* 34, 1868). —  $C_4H_{11}ON_3 + HCl$ . F: ca. 154° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird durch Chlor in das  $\alpha$ -Nitroso-isobutyramidin-Hydrochlorid (Bd. II, S. 298) verwandelt. Bei der Einw. von Permanganat entsteht eine in violetten Nadeln kristallisierende Verbindung. Die wäbr. Lösung wird an der Luft durch Mangansalzlösung und Natronlauge tief violett, durch  $FeSO_4 + NH_3$  sowie durch  $PbO_2 + Natronlauge$  tiefblau gefärbt.

#### 4. Hydroxylaminoderivate der Pentansäure $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**2-Hydroxylamino-pentansäure-(1),  $\alpha$ -Hydroxylamino-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Hydroxylamino-n-valeriansäure**  $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Man läßt 20 g des  $\alpha$ -Hydroxylamino-n-valeronitrils 3 Tage lang mit 80 g konz. Salzsäure stehen (v. MILLER, PLÖCHL, OSTHELDER, *B.* 26, 1553). Beim Kochen von  $\alpha$ -Isonitramino-n-valeriansäure mit Salzsäure (W. TRAUBE, *B.* 28, 2300). — Blättchen (aus Wasser). F: 156° (Zers.) (v. M., P., O.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol (v. M., P., O.). — Wird durch  $NaNO_2 +$  Essigsäure in Isonitraminoverleriansäure zurückverwandelt (T.).

**$\alpha$ -Hydroxylamino-n-valeronitril**  $C_5H_9ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CN$ . *B.* Bei 2-tägigem Stehen von Butyraldoxim mit überschüssiger, fast wasserfreier Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, OSTHELDER, *B.* 26, 1553). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 102°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure  $\alpha$ -Oximino-n-valeriansäure-amid. Wird von konz. Salzsäure zu  $\alpha$ -Hydroxylamino-n-valeriansäure verseift.

#### 5. Hydroxylaminoderivate der 2-Methyl-pentansäure-(5) $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**4-Hydroxylamino-2-methyl-pentansäure-(5),  $\alpha$ -Hydroxylamino- $\gamma$ -methyl-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobutylelessigsäure,  $\alpha$ -Hydroxylamino-isocapronsäure**  $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Auflösen des  $\alpha$ -Hydroxylamino-isocapronitrils (S. 545) in rauchender Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, SLEPJA, *B.* 26, 1556). — Säulen (aus Wasser). F: 151° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol.

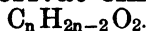
**$\alpha$ -Hydroxylamino-isocapronitril**  $C_6H_{13}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CN$ . *B.* Bei 2-tägigem Stehen von Isovaleraldoxim mit höchst konz. Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, SLEPČAN, *B.* 26, 1555). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 103–104°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig. — Geht beim Stehen mit konz. Schwefelsäure in  $\alpha$ -Oximino-isocapronsäure-amid über. Gibt mit rauchender Salzsäure  $\alpha$ -Hydroxylamino-isocapronsäure.

## 6. Hydroxylaminoderivate der Octansäure $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ .

**2-Hydroxylamino-octansäure-(1),  $\alpha$ -Hydroxylamino-heptan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Hydroxylamino-n-caprylsäure**  $C_8H_{17}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 2-tägigem Stehen des  $\alpha$ -Hydroxylamino-caprylsäure-nitrils mit 4–5 Tln. rauchender Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, SCHNEEFUSS, *B.* 26, 1558). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

**$\alpha$ -Hydroxylamino-n-caprylsäure-nitril**  $C_8H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CN$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Onanthaldoxim mit einem großen Überschuß von höchst konz. Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, SCHNEEFUSS, *B.* 26, 1557). — Papierähnliche Masse (aus Äther + Petroläther). F: 92–93°.

## b) Hydroxylaminoderivat einer Monocarbonsäure



**Hydroxylaminoderivat der 2-Methyl-buten-(1)säure**  $C_5H_8O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**3-Hydroxylamino-2-methyl-buten-(1)-säure-äthylester, „ $\beta$ -Hydroxylamino-dimethylacrylsäure-äthylester“**  $C_7H_{13}O_3N = CH_2 : C(CH_3) \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Reduktion von „ $\beta$ -Nitrodimethylacrylsäureäthylester“ (Bd. II, S. 427) mit Aluminium-amalgam (BOUVEAULT, WAHL, *Bt.* [3] 25, 917). — Nur in Form seines Carbanilsäure-derivates (Syst. No. 1631) isoliert.

## X. Hydrazine.

### A. Monohydrazino-kohlenwasserstoffe.

#### Monohydrazine $C_nH_{2n+4}N_2$ .

1. **Hydrazinomethan, Methylhydrazin**  $CH_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Beim Schütteln von wäBr. überschüssiger Hydrazinhydrat-Lösung mit Methyljodid in der Kälte (HARRIES, HAGA, B. 31, 60). Bei der Reduktion von Diazomethan (Syst. No. 3461) mit Natriumamalgam und Alkohol (v. FREHMANN, B. 28, 859). Aus Azomethan  $CH_3 \cdot N:N \cdot CH_3$  durch Spaltung mit Salzsäure, neben Formaldehyd (THIELE, B. 42, 2580). Bei der Reduktion von 4-Amino-1.2.4-triazol  $\begin{matrix} CH-N \cdot NH_2 \\ | \\ N:N:CH \end{matrix}$  (Syst. No. 3798) mit Zinkstaub und Essigsäure

(HANTZSCH, SILBERRAD, B. 33, 84). — *Darst.* Man übergießt 1 Tl. N-Nitroso-N-methylhydrazinstoff mit 6 Tln. kaltem Wasser und  $2\frac{1}{2}$  Tln. Eisessig und fügt bei 5–15° allmählich 4 Tle. Zinkstaub hinzu; man dampft die vom Zinkstaub abfiltrierte Flüssigkeit mit der gleichen Menge konz. Salzsäure zum Sirup ein und kocht dann mit der 3-fachen Menge konz. Salzsäure 12 Stdn. lang am Kühler. Hierauf fügt man unter Kühlung konz. Natronlauge hinzu, bis alles Zinkhydroxyd wieder gelöst ist, und destilliert im Dampfstrom. Das Destillat wird zur Entfernung von gebildetem  $NH_3$  und Methylamin 6–8 Stdn. am Kühler gekocht, dann mit so viel Schwefelsäure versetzt, wie zur Bildung des sauren Sulfats erforderlich ist, und zum Sirup eingedampft. Das durch Zusatz von absol. Alkohol gefällte saure Sulfat krystallisiert man aus verd. Alkohol um und scheidet daraus durch konz. Natronlauge und festes Natron das freie Methylhydrazin ab, das man abdestilliert. Nachdem man das Destillat 24 Stdn. mit festem Natron stehen gelassen hat, destilliert man und entfernt die letzten Teile anhängenden Wassers durch 12-stdg. Erhitzen mit Bariumoxyd im geschlossenen Rohr im Wasserbade (v. BRÜNING, A. 253, 7).

Flüssigkeit, deren Geruch an Methylamin erinnert. Äußerst hygroskopisch (v. Br.).  $Kp_{745}$ : 87° (korr.) (v. Br.). Löst sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser (v. Br.). Mischbar mit Alkohol und Äther (v. Br.). — Reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte (v. Br.). Wird von salpetriger Säure zerstört (v. Br.). Die Lösung des schwefelsauren Salzes gibt mit Eisenchlorid und etwas Nitrit eine Violettfärbung (Th.). Methylhydrazin vereinigt sich mit Benzaldehyd zu Tribenzal-bis-methylhydrazin  $C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5]_2$  und Benzalmethylhydrazin  $CH_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$  (HARRIES, HAGA). Gibt mit der berechneten Menge Benzoesäureanhydrid in wäBr. kalter Lösung N-Methyl-N-benzoylhydrazin (Syst. No. 935), mit einem Überschuß von Benzoesäureanhydrid N-Methyl-N'-dibenzoylhydrazin (Syst. No. 935) (MICHAELIS, HADANCK, B. 41, 3289). Das neutrale Sulfat setzt sich mit Kaliumcyanat zu 2-Methyl-semicarbazid  $CH_3 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$  um (v. Br.). Methylhydrazin reagiert mit Athylisocyanat unter Bildung von 2-Methyl-4-äthyl-semicarbazid  $CH_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$  (BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, B. 37, 2323). Mit Methylsenföl entsteht 2.4-Dimethyl-thiosemicarbazid  $CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH_2$  (Bu., O., WA., B. 37, 2319). Methylhydrazin liefert mit Schwefelkohlenstoff unter starker Erwärmung methylhydrazindithiocarbonsaures Methylhydrazin  $CH_3 \cdot N \cdot H_2 \cdot CS_2H + CH_3 \cdot NH \cdot NH_2$  (M.,

H., B. 41, 3287). Mit  $CS_2$  und alkoh. Kali entsteht das Kaliumsalz  $\begin{matrix} CH_3 \cdot N-N \\ | \quad | \\ CS \cdot S \cdot C \cdot SK \end{matrix}$  (Syst. No. 4560) (BUSCH, J. pr. [2] 60, 27, 51). — Methylhydrazin wirkt stark ätzend auf die Haut (v. BRÜNING). Wirkt auf niedere Tierformen, Bakterien und Mycelpilze giftig (LOWE, B. Ph. P. 4, 247). Ist keine Stickstoffquelle für *Aspergillus niger* (LOWE; vgl. dagegen CZEPEK, B. Ph. P. 3, 49).

$\text{CH}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Krystalle (aus Methylalkohol). F:  $142^\circ$  (TH.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (v. BR.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Oxalat  $8\text{CH}_3\text{N}_2 + 7\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $166^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, ist unlöslich in absol. Alkohol (HARRIES, HAGA).

**N,N-Dimethyl-hydrazin**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ . B. Bei der Einw. von 1—1,5 Mol.-Gew. Methyljodid auf 2 Mol.-Gew. in Wasser gelösten Hydrazinhydrates, neben anderen Produkten (HARRIES, HAGA, B. 31, 60). Aus Dimethylnitrosamin (S. 84) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (RENOUF, B. 13, 2171). Durch Reduktion von Dimethylnitramin (S. 85) mit Zinkstaub und Essigsäure (FRANCHIMONT, R. 3, 427). Bei der trocknen Destillation von Trimethylhydrazoniumhydroxyd  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_2$  unter 150 mm Druck, neben anderen Produkten (HARRIES, HAGA, B. 31, 58). — Stark ammoniakalisch riechende, sehr hygroskopische Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{760}$ :  $62,5^\circ$  (R.);  $\text{Kp}_{525}$ :  $62,2$  bis  $63,9^\circ$  (BRÜHL, B. 30, 160).  $\text{D}^{20}$ : 0,801 (R.);  $\text{D}^{25}$ : 0,7914 (B., B. 30, 160; Ph. Ch. 22, 388). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (R.).  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,40503;  $n_{\text{D}}^{25}$ : 1,40753;  $n_{\text{D}}^{30}$ : 1,41990 (B.). Salzbildung mit Nitrophenolen, mit HCN und mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei tiefer Temp.: PETERS, B. 39, 2783; 40, 1478. — Dimethylhydrazin wird von  $\text{HgO}$  zu Tetramethyltetrazon  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  oxydiert (R.). Zerfällt mit salpetriger Säure in  $\text{N}_2\text{O}$  und Dimethylamin (R.). Gibt mit Kaliumpyrosulfat N,N-dimethylhydrazin-sulfonsaures Kalium  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$  (R.). Liefert mit Schwefelkohlenstoff das Dimethylhydrazinsalz der Dimethylhydrazin-dithiocarbonsäure (R.). Vereinigt sich mit Phenylisocyanat zu 1,1-Dimethyl-4-phenyl-semicarbazid (R.).

$2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Pulver. Zersetzt sich zwischen  $-50^\circ$  und  $-40^\circ$  (P., B. 40, 1481). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + \text{HCl}$  (R.). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + 2\text{HCl}$ . Krystalle (R.). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Nadeln. F:  $105^\circ$  (R.). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + \text{CH}_3\text{N}$ . Nadeln. Zersetzt sich zwischen  $0^\circ$  und  $-10^\circ$ . Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Petroläther (P., B. 39, 2784). — Oxalat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Platten (aus Alkohol). F:  $142-143^\circ$  (HARRIES, HAGA). Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther (R.). Löslich in 45 Tln. siedendem Alkohol (HARRIES, HAGA). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangerote Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (R.).

**N,N'-Dimethyl-hydrazin, Methanhydrazomethan, Hydrazomethan**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Methylierung des N,N'-Diformyl-hydrazins und Verseifung des entstandenen N,N'-Diformyl-N,N'-dimethyl-hydrazins (HARRIES, KLAMT, B. 28, 504; HARRIES, HAGA, B. 31, 63; THIELE, B. 42, 2577). Aus Azomethan (S. 562) durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge oder Natriumamalgame (TH., B. 42, 2580). Durch Kochen von 1-Methyl-pyrazol-jodmethylat mit starker Kalilauge (KNORR, KÖHLER, B. 39, 3259). Durch

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}$  (Syst. No. 3561) mit alkoh.  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{CH}_3$

Erhitzen von 1.2.3-Trimethyl-pyrazolon  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} - \text{N} \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 3561) mit alkoh. Kalilauge auf  $190^\circ$  (KN., B. 39, 3267). — Darst. Man suspendiert 44 g N,N'-Diformyl-hydrazin in 125 ccm Wasser und versetzt allmählich mit 400 ccm  $2\frac{1}{2}\%$ -Natronlauge und 96 ccm Dimethylsulfat, die Temp. bei ca.  $20^\circ$  haltend; nach beendeter Methylierung dampft man stark ein, fügt  $1\frac{1}{2}$ —2 Vol. rauchende Salzsäure hinzu, dampft wieder möglichst stark ab, versetzt mit überschüssiger konz. Natronlauge und treibt das Dimethylhydrazin mit Wasserdampf über (THIELE, B. 42, 2576). — Leicht bewegliche, sehr hygroskopische Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch der aliphatischen Hydrazine, welche an der Luft raucht und sich allmählich gelb färbt (KN., KÖ.).  $\text{Kp}_{753}$ :  $80-81^\circ$  (KN.);  $\text{Kp}_{747}$ :  $81^\circ$  (korr.) (KN., KÖ.).  $\text{D}_4^{20}$ : 0,8274;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4209 (KN., KÖ.). Mischbar mit Wasser (unter starker Wärmeentwicklung), Alkohol und Äther (KN., KÖ.). Greift Kork, Kautschuk und die Epidermis stark an (KN., KÖ.). Die Dämpfe brennen bei der Entzündung mit schwach leuchtender Flamme; Gemische mit Luft explodieren unter starker Rußabscheidung (KN., KÖ.). — Reduziert Fehling'sche Lösung (KN., KÖ.). Wird (als salzsaures Salz) von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  zu Azomethan oxydiert (THIELE). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Azomethan (KN., WEIDEL, B. 42, 3523 Anm. 4). Die wäßr. Lösung des Bis-hydrochlorids gibt mit Eisenchlorid und etwas Natriumnitrit eine indigoblaue Färbung (TH.). Liefert mit Pikrylchlorid in alkoh. Lösung N,N'-Dimethyl-N-pikryl-hydrazin (KN., KÖ.). Mit Benzoylchlorid und Alkalilauge entsteht N,N'-Dimethyl-N,N'-dibenzoyl-hydrazin (KN., KÖ.). Beim Eindampfen von salzsaurem N,N'-Dimethyl-hydrazin mit 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat entsteht 1,2-Dimethyl-semicarbazid (KN., KÖ.). N,N'-Dimethyl-hydrazin reagiert mit Phenylisocyanat unter Bildung von N,N'-Dimethyl-hydrazin-N,N'-dicarbonyldianilid (KN., KÖ.). Mit Phenylsenföl entsteht 1,2-Dimethyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (KN., KÖ.).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 + 2\text{HCl}$ . Prismen (aus Wasser). F:  $168^\circ$  (Zers.) (THIELE). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, sehr wenig in rauchender Salzsäure und chlorsäurestoffhaltigem Alkohol (TH.). —  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Zerfließliche Tafeln (aus Alkohol). Sintert bei  $100^\circ$ ; F:  $120^\circ$  (KN., KÖ.). Schwer löslich in Alkohol (HARRIES, KL.). — Oxalat  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 +$

$C_2H_4O_2$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt gegen  $118^\circ$  nach vorhergehendem Sintern (K<sub>N</sub>., K<sub>Ö</sub>.), bei  $132^\circ$  (HARR., HAGA). Löslich in 60 Tln. absol. Alkohol (HARR., HAGA). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

**N,N-Dimethyl-hydrazin-hydroxymethylat**, **N,N,N-Trimethyl-hydrazoniumhydroxyd**, **Trimethylazoniumhydroxyd**  $C_5H_{12}ON_3 = (CH_3)_3N(OH) \cdot NH_2$ . *B.* Das Jodid entsteht, wenn man Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung mit Methyljodid und Kali behandelt; man zerlegt das Jodid mit Silberoxyd (HARRIES, HAGA, *B.* 31, 57). — Weiße strahlige Masse von stark alkal. Reaktion. Zieht begierig  $CO_2$  an. — Liefert bei der trocknen Destillation unter 150 mm Druck N,N-Dimethyl-hydrazin, Dimethylamin,  $NH_3$  und eine die Augen heftig angreifende Substanz. Reduziert nicht FEHLINGSche Lösung. Liefert beim Schütteln mit Methyljodid und Kalilauge das Jodid zurück. Das Jodid gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit Methyljodid in Methylalkohol auf  $125-130^\circ$  Tetramethylammoniumjodid.

Salze. Chlorid  $C_5H_{11}N_3 \cdot Cl$ . *B.* Beim Digerieren des in Wasser gelösten Jodides mit überschüssigem AgCl. Hygrokopische weiße Masse. — Jodid  $C_5H_{11}N_3 \cdot I$ . Gefiederte Blättchen. Schmilzt gegen  $235^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Amylalkohol.

**Azomethan**  $C_2H_5N_2 = CH_2 \cdot N \cdot N \cdot CH_3$  s. S. 562.

**N,N'-Diformyl-N-methyl-hydrazin**  $C_4H_8O_2N_2 = CH_2 \cdot N(CHO) \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Ein Gemisch von 10 g schwefelsaurem Methylhydrazin mit 9,5 Tln. trockenem Natriumformiat wird  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt mit Alkohol extrahiert und die alkoh. Lösung auf dem Wasserbade eingedampft (PELLIZZARI, SOLDI, *G.* 35 I, 385). — Krystalle. Erweicht bei  $55^\circ$ , schmilzt bei  $60^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig in Äther. Liefert beim Erhitzen mit Formamid 1-Methyl-1,2,4-triazol.

**N,N'-Diformyl-N,N'-dimethyl-hydrazin**  $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_2 \cdot N(CHO) \cdot N(CHO) \cdot CH_3$ . *B.* Zu einer Lösung von 44 g N,N'-Diformyl-hydrazin in 125 ccm Wasser setzt man unter Rühren bei  $20^\circ$  allmählich 400 ccm  $2\frac{1}{2}$  n-Natronlauge und 96 ccm Dimethylsulfat (THIELE, *B.* 42, 2576). Aus N,N'-Diformyl-hydrazin mit Methyljodid und Kalilauge (HARRIES, HAGA, *B.* 31, 63). — Krystalle (aus wenig Essigester + absol. Äther). An feuchter Luft zerfließlich (TH.). *F*:  $52^\circ$  (TH.). Leicht löslich außer in Äther und Petroläther (TH.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure N,N'-Dimethyl-hydrazin, daneben viel Methylamin (HARR., HAGA).

**N-Acetyl-N-methyl-hydrazin**  $C_5H_{10}ON_2 = CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Erhitzen des Mono-[N-acetyl-N-methyl-hydrazon] des Diacetyls (s. u.) mit Wasser, neben Diacetyl (DIELS, vom DORP, *B.* 36, 3189). — Weiße Krystalle. *F*:  $98^\circ$ .

**Mono-[N-acetyl-N-methyl-hydrazon] des Diacetyls**  $C_7H_{12}O_2N_2 = CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man erhitzt das Monoacetylhydrazon des Acetylpropionyls (Bd. II, S. 191) in Xylol mit Kalium auf  $144^\circ$ , fügt nach dem Erkalten Methyljodid unter Kühlung hinzu und erhitzt auf  $100^\circ$  (DIELS, vom DORP, *B.* 36, 3188). — Krystalle (aus Petroläther). *F*:  $43^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw. — Wird von Wasser, Salzsäure oder Natronlauge zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Wasser Diacetyl und N-Acetyl-N-methyl-hydrazin.

**Mono-[N-acetyl-N-methyl-hydrazon] des Acetyl-propionyls**  $C_9H_{16}O_2N_2 = CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Monoacetylhydrazon des Acetylpropionyls (Bd. II, S. 191) bei sukzessiver Einw. von Kalium und von Methyljodid in Xylol (DIELS, vom DORP, *B.* 36, 3189). — Prismen (aus Petroläther). *F*:  $47^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Nitrobenzol löslich in Äther, Benzol.

**N,N'-Diacetyl-N-methyl-hydrazin**  $C_8H_{14}O_2N_2 = CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methylhydrazin in konz. wäßr. Lösung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MICHAELIS, HADANCK, *B.* 41, 3289). — Farbloses Öl. *Kp*:  $280^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. nicht in Äther. — Reduziert nicht FEHLINGSche Lösung.

**Oxalsäure-bis-methylhydrazid**,  **$\omega,\omega'$ -Dimethyl-oxalsäuredihydrazid**  $C_6H_{10}O_4N_4 = CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, HADANCK, *B.* 41, 3289. — *B.* Aus wäßr. Methylhydrazin mit Oxalsäurediäthylester (v. BRÜNING, *A.* 253, 13). — Nadeln (aus Wasser). *F*:  $221-221,5^\circ$ ; sublimierbar; ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Chloroform und Äther (v. B.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung (v. B.).

**Oxalsäure-bis-[N,N-dimethyl-hydrazid]**,  **$\omega,\omega,\omega',\omega'$ -Tetramethyl-oxalsäuredihydrazid**  $C_8H_{14}O_4N_4 = (CH_3)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und alkoh. N,N-Dimethyl-hydrazin in der Wärme (RENOUV, *B.* 13, 2172). — Blättchen. *F*:  $220^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**N-Methyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 2-Methyl-semicarbazid**  $C_3H_7ON_3 = CH_3 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl.: JOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 661, 665; MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3286. — *B.* Aus schwefelsaurem Methylhydrazin und Kaliumcyanat beim Eindampfen der wäßr. Lösung (v. BRÜNING, *A.* **253**, 11). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 113° (v. B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol (v. B.). — Gibt in verd. Essigsäure mit Benzaldehyd 2-Methyl-1-benzyliden-semicarbazid (M., H.). Reagiert mit  $CS_2$  in Alkohol bei 120° unter Bildung von  $\omega, \omega'$ -Dimethyl- $\omega, \omega'$ -bis-carbaminyli-thiokohlensäuredihydrazid (s. u.) (M., H.).

**N-Methyl-hydrazin-N-carbonsäureäthylamid, 2-Methyl-4-äthyl-semicarbazid**  $C_4H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$ . *B.* Aus Methylhydrazin und Äthylisocyanat in äther. Lösung (BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2324). — Öl. Reduziert FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme. —  $C_4H_{11}ON_3 + HCl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 154–155°.

**N-Methyl-hydrazin-N-thiocarbonsäuremethylanilid, 2,4-Dimethyl-thiosemicarbazid**  $C_3H_9N_3S = CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2320. — *B.* Aus Methylhydrazin und Methylsenfölin Äther (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2920) oder beim Erwärmen in alkoh. Lösung (*B.*, O., W., *B.* **37**, 2320). — Blätter (aus absol. Alkohol). *F.*: 138° (M., S.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in Äther (M., S.). — Gibt auf Zusatz von m-Nitro-benzaldehyd 2,4-Dimethyl-1-[m-nitro-benzyliden]-thiosemicarbazid (*B.*, O., W.).

**N-Methyl-hydrazin-N-thiocarbonsäureäthylanilid, 2-Methyl-4-äthyl-thiosemicarbazid**  $C_4H_{11}N_3S = CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. BUSCH, OFFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2320 Anm. — *B.* Aus Äthylsenfölin und Methylhydrazin in Äther (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2920). — *F.*: 84° (M., S.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und warmem Wasser, schwer in Äther und Ligroin (M., S.). —  $C_4H_{11}N_3S + 2 HCl + PtCl_4$ . Braunroter krystallinischer Niederschlag (M., S.).

**N-Methyl-hydrazin-N-thiocarbonsäureallylanilid, 2-Methyl-4-allyl-thiosemicarbazid**  $C_5H_{11}N_3S = CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot NH_2$ . *B.* Aus Methylhydrazin und Allylsenfölin in alkoh. Lösung (*B.*, O., W., *B.* **37**, 2321). — Wasserhelle Platten (aus Äther-Gasolin). *F.*: 57°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol, weniger in Gasolin.

**Thiokohlensäure-bis-methylhydrazid**  $C_3H_{10}N_4S = CH_3 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot N_2H_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bringt man Methylhydrazin und  $CS_2$  zusammen, so bildet sich methylhydrazindithiocarbonsaures Methylhydrazin  $CH_3 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot SH + CH_3 \cdot NH \cdot NH_2$ , das leicht unter Bildung von Thiokohlensäure-bis-methylhydrazid  $H_2S$  abgespaltet (MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3287). Beim Erhitzen von Methylhydrazin und  $CS_2$  in Alkohol auf 120° (M., H.). — Nadeln. *F.*: 241°.

**N.N-Dimethyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäure,  $\omega, \omega'$ -Dimethyl-dithiocarbazinsäure**  $C_3H_8N_4S_2 = (CH_3)_2N \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ . *B.* Das N.N-Dimethylhydrazin-salz entsteht beim Vermischen von  $CS_2$  mit N.N-Dimethyl-hydrazin; man zersetzt das Salz mit Essigsäure (RENOUF, *B.* **13**, 2172). — Blättchen. *F.*: 112°. — N.N-Dimethyl-hydrazin-salz  $C_3H_8N_4S_2 + (CH_3)_2N \cdot NH_2$ . Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser.

**N.N'-Dimethyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 1,2-Dimethyl-semicarbazid**  $C_3H_8ON_3 = CH_3 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus N.N'-Dimethyl-hydrazin und je 1 Äquivalent Salzsäure und Kaliumcyanat beim Eindampfen (KNORR, KÖHLER, *B.* **39**, 3263). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 116° nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

**$\omega, \omega'$ -Dimethyl- $\omega, \omega'$ -dicarbaminyl-thiokohlensäuredihydrazid**  $C_6H_{12}O_2N_6S = CH_3 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Methyl-semicarbazid und Schwefelkohlenstoff in Alkohol bei 120° (MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3287). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). *F.*: 253,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

**N.N-Dimethyl-hydrazin-N'-sulfonsäure**  $C_3H_8O_3N_3S = (CH_3)_2N \cdot NH \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus N.N-Dimethyl-hydrazin beim Erwärmen mit Kaliumpyrosulfat (RENOUF, *B.* **13**, 2173). —  $KC_3H_8O_3N_3S$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). In Wasser leicht löslich. Wird von  $HgO$  und FEHLING'scher Lösung nicht verändert. Heiße Salzsäure zerlegt das Salz glatt in  $H_2SO_4$  und N.N-Dimethyl-hydrazin.

**$\omega, \omega'$ -Dinitroso- $\omega, \omega'$ -dimethyl-oxalsäuredihydrazid**  $C_4H_8O_4N_4 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(NO) \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von überschüssiger salpetriger Säure auf eine verd. schwefelsaure Lösung von Oxalsäure-bis-methylhydrazid (v. BRÜNING, *A.* **253**, 14). — Blättchen. Schmilzt unter Zers. bei 147°.

**2. Hydrazinoäthan, Äthylhydrazin**  $C_2H_5N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von Äthylnitramin (S. 569) mit Zink und Salzsäure (THIELLE, MEYER, *B.* 29, 963). — *Darst.* Zu einer Lösung von 30 g N-Nitroso-N.N'-diäthyl-harnstoff in 180 g Alkohol gibt man 120–150 g Zinkstaub. Die stets auf 8–12° gehaltene Flüssigkeit wird allmählich mit 60–70 g Eisessig und dann mit einem großen Überschuß kohlenstofffreier, höchst konz. Natronlauge versetzt. Die nun aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt. Man verdampft den Äther und erhitzt den mit konz. Salzsäure angesäuerten Rückstand in Schalen auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein Gemenge von salzsaurem N.N'-Diäthyl-harnstoff und salzsaurem 2,4-Diäthyl-semicarbazid, das man mit dem 3–4-fachen Vol. rauchender Salzsäure 10–15 Stdn. lang kocht. Dann kühlt man die Lösung mit Eis ab und leitet HCl ein, wodurch nur salzsaures Äthylhydrazin gefällt wird. Man zerlegt dasselbe durch höchst konz. Kalilauge und festes Ätzkali, entwässert das Äthylhydrazin über Kalistücken und destilliert über Bariumoxyd (E. FISCHER, *A.* 199, 287). — Ätherisch, schwach nach Ammoniak riechende, hygroskopische Flüssigkeit (F.).  $Kp_{760}$ : 99,5° (F.). Bildet an feuchter Luft dicke, weiße Nebel (F.). Stark ätzend; zerstört rasch Kork und Kautschuk (F.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther,  $CHCl_3$  und Benzol (F.). — Reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, ebenso  $Ag_2O$  und  $HgO$  (F.). Wird von Bromwasser unter Stickstoffentwicklung zerstört (F.). Wird von salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff und anderen Gasen zersetzt (F.). Gibt mit Chloroform und Kali Isonitrilreaktion (F.). Liefert mit Äthyljodid N.N-Diäthyl-hydrazin und andere Basen (F.). Verbindet sich heftig mit Aldehyden unter Wasserabspaltung (F.). Das neutrale Hydrochlorid setzt sich mit Kaliumcyanat beim Erhitzen in wäßr. Lösung zu 2-Äthyl-semicarbazid um (E. F., TROSCHE, *A.* 199, 294). Aus Äthylhydrazin und Phenylsenföl in Alkohol bildet sich 2-Äthyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (F., T.). Äthylhydrazin reagiert mit Benzoldiazoniumsalzen unter Bildung von Äthylphenyltetrazon  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_2H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$  (Syst. No. 2248) (F., T.). —  $C_2H_5N_2 + HCl$ . Amorph, zerfließlich (F.). —  $C_2H_5N_2 + 2 HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F.). — Sulfat. Blätter (aus heißem Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (F.).

**N.N-Dimethyl-N-äthyl-hydrazoniumchlorid, Dimethyläthylazoniumchlorid**  $C_4H_{11}N_2Cl = C_2H_5 \cdot N(CH_3)_2(Cl) \cdot NH_2$ . *B.* Aus Dimethylhydrazin und Äthylchlorid (RENOUF, *B.* 13, 2172). — Krystallisiert schwer. In Wasser sehr leicht löslich. — Gibt mit Zinkstaub und Essigsäure Dimethyläthylamin. —  $2C_4H_{11}N_2Cl + PtCl_4$ . Krystalle.

**N.N-Diäthyl-hydrazin**  $C_4H_{11}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NH_2$ . *Darst.* 30 g Nitrosodiäthylamin werden in 300 g Wasser gelöst, mit 150 g Zinkstaub und dann allmählich mit 150 g 50%iger Essigsäure versetzt. Man hält die Temp. auf 20–30°, und zuletzt auf 40–50°. Die Flüssigkeit wird durch Salzsäure geklärt, heiß kolliert, mit Natronlauge übersättigt und destilliert. Man neutralisiert das Destillat mit Salzsäure, dampft ein und entfernt den Salmiak durch Krystallisation. Aus der Mutterlauge wird durch festes Kali Diäthylhydrazin, gemengt mit Diäthylamin, freigemacht. Man setzt die Hydrochloride der Basen mit Kaliumcyanat um und trennt das schwerer lösliche 1,1-Diäthyl-semicarbazid vom N.N-Diäthyl-harnstoff. 4 g des ersteren werden 10–12 Stdn. lang mit 15 g konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der meiste Salmiak abgeschieden und die Mutterlauge mit festem Kali versetzt (E. FISCHER, *A.* 199, 308). — Ätherisch, schwach ammoniakalisch riechende, sehr hygroskopische Flüssigkeit.  $Kp$ : 96–99° (F.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (F.). — Reduziert Fehling'sche Lösung nur in der Wärme (F.). Wird von  $HgO$  zu Tetraäthyltetrazon  $(C_2H_5)_4N:N:N(N(C_2H_5)_2)O$  oxydiert (F.). Reagiert mit  $SOCl_2$  in Äther unter Bildung von N'-Thionyl-N.N-diäthyl-hydrazin (MICHAELIS, STORBECK, *B.* 26, 310). Versetzt man eine kalte verdünnte Lösung des Sulfates mit Natriumnitrit, so entweicht Stickoxydul, und es entsteht Diäthylamin, daneben wenig Tetraäthyltetrazon (F.). Diäthylhydrazin vereinigt sich mit Äthyljodid zu Triäthylazoniumjodid (s. u.) (F.).

Die Salze des Diäthylhydrazins mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisieren schwierig (F.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $2C_4H_{11}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F.).

**N.N'-Diäthyl-hydrazin, Äthanhydrazoäthan, Hydrazoäthan**  $C_4H_{11}N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. N.N'-Diäthyl-N.N'-diäthyl-hydrazin mit 2 Tln. rauchender Salzsäure auf 100° (HARRIES, *B.* 27, 2279). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 84–86°. — Mit gelbem  $HgO$  entsteht Quecksilberdiäthyl. Salpetrige Säure erzeugt Äthylnitrit. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150–160° entstehen  $NH_4Cl$  und Äthylchlorid. —  $C_4H_{11}N_2 + 2 HCl$ . Blätter (aus salzsäurehaltigem Wasser).  $F$ : 160° (Zern.).

**N.N-Diäthyl-hydrazin-hydroxyäthylat, N.N.N-Triäthyl-hydrazoniumhydroxyd, Triäthylazoniumhydroxyd**  $C_6H_{15}ON_2 = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot NH_2$ . *B.* Das Jodid entsteht

beim Digerieren von 10 g (rohem) N.N-Diäthyl-hydrazin mit 15 g Äthyljodid. Das Produkt wird mit Äther gewaschen und dann mit konz. Kalilauge gekocht. Das hierbei unzersetzt bleibende Jodid gibt mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Wasser eine Lösung der Base  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{OH})\cdot\text{NH}_2$  (E. FISCHER, A. 199, 316). — Die Base zerfällt beim Kochen ihrer wäßr. Lösung größtenteils in N.N-Diäthyl-hydrazin und Äthylen. Behandelt man das Jodid längere Zeit mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure, so zerfällt es in HI,  $\text{NH}_3$  und Triäthylamin. — Jodid  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4\cdot\text{I}$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Unlöslich in konz. Alkalilauge.

N.N'-Diformyl-N.N'-diäthyl-hydrazin  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CHO})\cdot\text{N}(\text{CHO})\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Entsteht neben wenig N.N'-Diformyl-N-äthyl-hydrazin aus dem Bleisalz des N.N'-Diformyl-hydrazins und Äthyljodid bei  $110^\circ$  (HARRIES, B. 27, 2278). — Öl.  $\text{Kp}_{20}$ :  $120-130^\circ$  (geringe Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Oxalsäure-bis-äthylhydrazid,  $\omega,\omega'$ -Diäthyl-oxalsäuredihydrazid  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Oxalsäurediäthylester und einer konz. wäßr. Äthylhydrazinlösung in der Kälte (E. FISCHER, TROSCHE, A. 199, 297). — Nadeln. F:  $204^\circ$ . Löslich in heißem Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren und fixen Alkalien, aber sehr wenig in Ammoniak. — Wird in alkal. Lösung von  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{HgO}$  unter Gasentwicklung zerstört. Liefert eine Dinitrosoverbindung.

N-Äthyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 2-Äthyl-semicarbazid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{NH}_2$ . Darst. Man erhitzt konz. wäßr. Lösungen von Kaliumcyanat und salzsauerm Äthylhydrazin zum Kochen, läßt erkalten, versetzt mit festem Kali und schüttelt mit Chloroform aus (E. FISCHER, TROSCHE, A. 199, 294). — Blättchen. F:  $105-106^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Schwer löslich in konz. Alkalien. — Reduziert  $\text{HgO}$  und FEHLINGSche Lösung erst in der Wärme. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört.

N-Äthyl-hydrazin-N-carbonsäureäthylamid, 2,4-Diäthyl-semicarbazid  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH}_2$ . B. Beim Behandeln von N-Nitroso-N.N'-diäthyl-harnstoff mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung (s. Äthylhydrazin); man trennt das 2,4-Diäthyl-semicarbazid in Form seines gut krystallisierenden Hydrochlorids von gleichzeitig entstandenen N.N'-Diäthyl-harnstoff (E. FISCHER, A. 199, 284). — Krystallisiert schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reduziert FEHLINGSche Lösung erst in der Wärme. Zerfällt bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure glatt in  $\text{CO}_2$ , Äthylamin und Äthylhydrazin. —  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}_3 + \text{HCl}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. —  $2\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}_3 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Schwer löslich in Alkohol.

N.N-Diäthyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1,1-Diäthyl-semicarbazid  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus (rohem) salzsauerm N.N-Diäthyl-hydrazin mit überschüssigem Kaliumcyanat beim Kochen der Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das meiste Diäthylsemicarbazid aus; den Rest gewinnt man durch Zusatz von festem Atzkali (E. FISCHER, A. 199, 312). — Prismen (aus Alkohol). F:  $149^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther. Unlöslich in konz. Alkalien. — Reduziert selbst beim Kochen nur sehr langsam FEHLINGSche Lösung. —  $2\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}_3 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Feine gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

N'-Thionyl-N.N-diäthylhydrazin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}:\text{SO}$ . B. Man versetzt eine eiskalte Lösung von 5,5 g (rohem) Diäthylhydrazin in 50 ccm absol. Äther mit einem Gemisch aus 2,5 g  $\text{SOCl}_2$  und 5 g Äther (MICHAELIS, STORBECK, B. 26, 310). — Schwach aromatisch riechendes Öl.  $\text{Kp}_{20}$ :  $73^\circ$ . — Wird von Wasser allmählich verseift.

N-Äthyl-hydrazin-N'-sulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . Darst. Man versetzt je 6 g gepulvertes Kaliumpyrosulfat allmählich mit 1 g wasserfreiem Äthylhydrazin und erwärmt zum Schluß die Mischung  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $80-100^\circ$ . Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit 15 g Wasser und 5 g  $\text{KHCO}_3$  erwärmt, bis die Kohlendioxyd-Entwicklung aufhört, und dann im Vakuum bei  $60-70^\circ$  verdunstet. Aus dem Rückstand wird durch Kochen mit Alkohol das Kaliumsalz ausgezogen (E. FISCHER, TROSCHE, A. 199, 300). — Das Kaliumsalz wird von Oxydationsmitteln schon in der Kälte in diazoäthansulfonsaures Kalium  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{K}$  (S. 562) übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit starken Säuren in Äthylhydrazin und Schwefelsäure.

$\text{KC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

$\omega,\omega'$ -Dinitroso- $\omega,\omega'$ -diäthyl-oxalsäuredihydrazid  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Scheidet sich auf Zusatz von  $\text{NaNO}_2$  zu der nicht zu verd. schwefelsauren Lösung von Oxalsäure-bis-äthylhydrazid ab (E. FISCHER, TROSCHE, A. 199, 299). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei  $144-145^\circ$  unter Zers. Leicht löslich in heißem



Wasser. Unlöslich in verd. Säuren, unzersetzt löslich in Alkalien und Ammoniak. — Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

**N'-Nitroso-N,N-diäthyl-hydrasin-N'-carbonsäureamid, 2-Nitroso-1,1-diäthyl-semicarbazid**  $C_6H_{13}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von 1 g 1,1-Diäthyl-semicarbazid in 12,5 g 4%iger Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (E. FISCHER, A. 199, 313). — Gelbe Blättchen. Zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird von verd. Säuren bei gelindem Erwärmen total zerstört. Noch leichter wirkt verd. Kalilauge ein, die alsbald fast quantitative Zers. in  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2O$  und Diäthylamin bewirkt.

**3. 1-Hydrazino-propan,  $\alpha$ -Hydrazino-propan, Propylhydrazin**  $C_3H_9N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus propylschwefelsaurem Kalium und Hydrazinhydrat in siedendem Wasser (STOLLÉ, J. pr. [2] 66, 334; ST., BENRATH, J. pr. [2] 70, 280). — Kp:  $119^\circ$ . — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGSche Lösung in der Kälte. Gibt mit Benzoylchlorid und Natronlauge N-Propyl-N,N'-dibenzoyl-hydrazin. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle.

#### 4. Hydrazine $C_4H_{12}N_2$ .

**1. 1-Hydrazino-butan,  $\alpha$ -Hydrazino-butan, Butylhydrazin**  $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ .

**N-Methyl-N-butyl-hydrazin**  $C_5H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 125 g Zinkstaub in ein unter  $10^\circ$  gehaltenes Gemisch aus 25 g Methylbutylnitramin  $C_4H_9 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$  (S. 158), 200 g Wasser und 125 g Essigsäure; man destilliert mit überschüssiger Natronlauge, leitet das Destillat in Salzsäure, verdunstet die saure Lösung und destilliert den Rückstand mit Natronkalk. Man erhitzt die erhaltene rohe Base mit dem gleichen Gewicht Oxalester auf  $100^\circ$  und zerlegt das gebildete Hydrazid durch konz. Kalilauge (FRANCHIMONT, VAN ERP, R. 14, 318). — Flüssig. Kp<sub>25</sub>:  $50,5-51^\circ$ ; D<sup>20</sup>: 0,8092 (F., v. E.); D<sup>15</sup>: 0,8040 (BRÜHL, B. 30, 161; Ph. Ch. 22, 388). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (F., v. E.).  $n_D^{25}$ : 1,42330;  $n_D^{20}$ : 1,42586;  $n_D^{15}$ : 1,43703 (B.).

**Oxalsäure-bis-[N-methyl-N-butyl-hydrazid],  $\omega,\omega'$ -Dimethyl- $\omega,\omega'$ -dibutyl-oxalsäuredihydrazid**  $C_{11}H_{26}O_4N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-N-butyl-hydrazin und Oxalsäurediäthylester beim Erwärmen (FRANCHIMONT, VAN ERP, R. 14, 320). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $156^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol.

**2. 1-Hydrazino-methyl-propan,  $\alpha$ -Hydrazino- $\beta$ -methyl-propan, Isobutylhydrazin**  $C_4H_{12}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ .

**N,N'-Diisobutyl-hydrazin**  $C_8H_{20}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Bei der Reduktion von Isobutyridenazin (Bd. I, S. 674) mit Natrium und Alkohol, neben Isobutylamin (FRANKE, M. 19, 630). — Öl. Kp:  $170-175^\circ$ . — Reduziert stark Silberlösung. Liefert die Carbylaminreaktion. —  $C_8H_{20}N_2 + 2 HCl$ . F:  $175^\circ$  (Zers.).

**N-Methyl-N-isobutyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1-Methyl-1-isobutyl-semicarbazid**  $C_8H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man reduziert 15 g Methylisobutylnitrosamin (S. 171) in 150 g Wasser mit 75 g Essigsäure und 75 g Zinkstaub und setzt das hierbei gebildete salzsaure N-Methyl-N-isobutyl-hydrazin mit Kaliumcyanat um (STOERMER, v. LEPEL, B. 29, 2120). — Nadeln. F:  $99^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol.

**5. 4-Hydrazino-heptan,  $\delta$ -Hydrazino-heptan, [Dipropylcarbin]-hydrazin**  $C_7H_{15}N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3CH \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Man bromiert 4-Amino-heptan, behandelt unter Eiswasser mit  $Ag_2O$  und zersetzt das entstehende Öl mit  $H_2SO_4$  (KISHNER, Z. 31, 876; C. 1900 I, 653). — Kp:  $190-192^\circ$ ; D<sub>4</sub>: 0,8545 (K., Z. 31, 876; C. 1900 I, 653). — Oxydiert sich an der Luft unter Stickstoffentwicklung (K., Z. 31, 876; C. 1900 I, 653). Gibt bei der Oxydation mit Ferricyankalium Heptan (K., Z. 31, 1036; C. 1900 I, 658).

**Brenztraubensäure-dipropylcarbinhydrason**  $C_{10}H_{21}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3CH \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus [Dipropylcarbin]-hydrazin und Brenztraubensäure (KISHNER, Z. 31, 877; C. 1900 I, 653). — Prismen (aus Wasser); Platten (aus Benzol). F:  $57-58^\circ$ .

**6. 2-Hydrazino-octan,  $\beta$ -Hydrazino-octan, [Methyl-n-hexyl-carbin]-hydrazin, sek. n-Octyl-hydrazin**  $C_8H_{17}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot NH_2$ .

**B.** Aus 2-Amino-octan durch sukzessive Bromierung, Behandlung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Zers. des entstehenden flüssigen Hydrazons mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (KISHNER, *J.* 31, 880; *C.* 1900 I, 653). — Flüssig. Kp: 210—215° (K., *J.* 31, 881; *C.* 1900 I, 653). — Gibt durch Oxydation mit Kaliumferricyanid Octan (K., *J.* 31, 1037; *C.* 1900 I, 958).

**Brenztraubensäure-sek.-n-octyl-hydrason**  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Aus sek.-n-Octylhydrazin und Brenztraubensäure (K., *J.* 31, 881; *C.* 1900 I, 653). — F: 39°.

## B. Oxy-hydrazin.

(Verbindung, die zugleich Alkohol und Hydrazin ist.)

**Hydrazinoderivat des Äthanols**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

**N.N-Bis- $[\beta$ -oxy-äthyl]-hydrazin**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2$ . **B.** Aus Äthylenoxyd und Hydrazin (KNORR, BROWNSON, *B.* 35, 4474). — Basisch riechendes Öl. Kp<sub>25</sub>: 188—190° (partielle Zers.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure N-Amino-morpholin  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{NH}_2$  und Morpholin (Syst. No. 4190).

## C. Oxo-hydrazine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Hydrazine sind.)

### a) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

**1. Hydrazinoderivate des Äthanals**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ .

**2-Hydrazino-äthanal, Hydrazinoacetaldehyd, Äthylalhydrazin**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ . **B.** Das salzsaure Salz entsteht beim Eintragen von 1 Tl. Hydrazinoacetal in 3 Tle. stark gekühlte, bei 0° gesättigte Salzsäure (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* 27, 180). — Äußerst unbeständig. —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2 + \text{HCl}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Krystallpulver. Zersetzt sich heftig gegen 98°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in konz. Salzsäure, unlöslich in absol. Alkohol. Phenylhydrazin erzeugt Glyoxalphenylosazon.

**Hydrazino-acetaldehyd-diäthylacetal, Hydrazino-acetal,  $[\beta$ - $\beta$ -Diäthoxy-äthyl]-hydrazin, Acetalyl-hydrazin**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . **B.** Man erhitzt eine Lösung von Hydrazin, dargestellt durch Destillation von 200 g des käuflichen Sulfates mit 200 g Kali und wenig Wasser, in 700 ccm absol. Alkohol mit 50 g Chloracetal 6 Stdn. lang auf 115—120°; man destilliert den Alkohol ab, übersättigt den Rückstand mit sehr konz. Natronlauge, extrahiert mit Äther, dunstet die äther. Lösung ein und destilliert den mit Pottasche getrockneten Rückstand im Vakuum (E. F., H., *B.* 27, 178). — Öl. Kp<sub>15</sub>: 90—100°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. Schwer löslich in konz. Alkalilauge. — Reduziert Fehling'sche Lösung. Rauchende Salzsäure erzeugt Hydrazinoacetaldehyd. — Oxalat  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (bei 100°). Nadeln (aus 60%igem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 136° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

**Chlormethylat des Methylhydrazino-acetaldehyds, N.N-Dimethyl-N-äthylal-hydrazoniumchlorid**  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ . **B.** Beim Einleiten von HCl unter Kühlung in die wäsr. Lösung des Dimethyl-acetalyl-hydrazoniumchlorids (erhalten aus dem Jodid [s. u.] mit AgCl) (E. F., H., *B.* 27, 2208). —  $2 \text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON}_2 \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Hellgelber amorpher Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

**Hydroxymethylat des Methylhydrazino-acetals, N.N-Dimethyl-N-acetalyl-hydrazoniumhydroxyd**  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . **B.** Das Jodid entsteht, wenn man 1 Stde. lang 5 Tle. Hydrazino-acetal mit 9 Tln. Methylalkohol und 6 Tln. Methyljodid kocht, mit 2,2 Tln. gepulvertem Kali versetzt, durchschüttelt, weitere 6 Tle. Methyljodid zusetzt und noch 1 Stde. kocht (E. F., H., *B.* 27, 2207). — Jodid  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{I}$

Öl. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat  $2C_5H_{11}O_2N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Rotgelbe Blätter. F: ca. 165° (Zers.).

**N,N-Diacetylhydrazin**  $C_5H_{11}O_2N_2 = H_2N \cdot N[CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)]_2$ . B. Bei der Reduktion von N-Nitroso-diacetylamin (S. 312) in Wasser mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure (WOLFF, MARBURG, A. 363, 198). — Dickes Öl.  $Kp_{760}$ : 149° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,972. Löslich in 20 Tln. Wasser von 0°, in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in verd. Säuren. — Reduziert Fehling'sche Lösung langsam in der Kälte, rasch in der Wärme. Mit starker Salzsäure entsteht Pyrazin und eine noch nicht näher untersuchte Base. —  $C_5H_{11}O_2N_2 + HCl$ . Nadelchen. F: 75° bis 76°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absol. Alkohol, unlöslich in absol. Äther. Verharzt beim Stehen an feuchter Luft. — Oxalat  $C_5H_{11}O_2N_2 + C_2H_2O_4$ . Nadelchen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 104–105°. Löslich in 1½ Tln. absol. Alkohol oder 2 Tln. Wasser von 20°.

**Oxalsäure-bis-acetylhydrazid,  $\omega,\omega'$ -Diacetyl-oxalsäuredihydrazid**  $C_5H_{11}O_4N_4 = (C_2H_5 \cdot O) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Man trägt 1 Tl. Oxalsäurediäthylester in die 50%ige kalte wäbr. Lösung von 2 Tln. Acetylhydrazin ein (E. FISCHER, HUNSALZ, B. 27, 183). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 134°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Reduziert in der Wärme Fehling'sche Lösung.

**N,N-Diacetylhydrazin-N'-carbonsäureamid, 1,1-Diacetylsemicarbasid**  $C_5H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N[CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)]_2$ . B. Aus salzsaurem Diacetylhydrazin (s. o.) und Kaliumcyanat in heißer wäbr. Lösung (W., M., A. 363, 202). — Nadelchen (aus Ligroin). F: 96°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther.

## 2. Hydrazinoderivat des Pentanons-(2) $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**Semicarbason des Methyl- $[\beta$ -semicarbasino-propyl]-ketons, Semicarbasid-semicarbason des Äthylidenacetons**  $C_7H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, B. 42, 4510. — B. Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbasid und Kaliumacetat auf Äthylidenaceton in verd. Alkohol (RUPE, HINTERLACH, B. 40, 4766). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 126° (R., H.). Beträchtlich löslich in Wasser; löslich in verd. Salzsäure (R., H.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol unter Bildung von Hydrazodicarbonamid  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (R., H.).

## 3. Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_6H_{12}O$ .

### 1. Hydrazinoderivat des Hexanons-(3) $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**Semicarbason des Äthyl- $[\beta$ -semicarbasino-propyl]-ketons, Semicarbasid-semicarbason des Äthylpropenylketons**  $C_8H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, B. 42, 4510. — B. Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Semicarbasid auf Äthylpropenylketon (BLAISE, Bl. [3] 33, 48). — Schmilzt bei 157° unter Zers. (Quecksilberbad). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren unter Abscheidung von Hydrazodicarbonamid.

### 2. Hydrazinoderivate des 2-Methyl-pentanons-(4) $C_6H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**Methyl- $[\beta$ -semicarbasino-isobutyl]-keton, „Diacetonsemicarbasid“**  $C_8H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2C(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Neben Benzal-semicarbasid, beim Schütteln einer Lösung des Semicarbasid-semicarbasons des Mesityloxyds (s. u.) in 5%iger Salzsäure mit Benzaldehyd (RUPE, KESSLER, B. 42, 4503). — Wurde nicht isoliert, sondern nur als Hydrochlorid in Lösung dargestellt; diese zersetzt sich beim Eindunsten auch im Vakuum unter Bildung von Salmiak. Beim Stehen liefert sie die Verbindung  $C_8H_{18}ON_2$  (Bd. III, S. 107). Sie reduziert Silbernitrat und Goldchlorid, nicht aber Platinchlorid. Mit salpetriger Säure gibt sie die Nitrosoverbindung  $(CH_3)_2C[N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (S. 555). Liefert mit salzsaurem Semicarbasid und Kaliumacetat wieder das Semicarbasid-semicarbason des Mesityloxyds.

**Semicarbason des Methyl- $[\beta$ -semicarbasino-isobutyl]-ketons, Semicarbasid-semicarbason des Mesityloxyds**  $C_8H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2C(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, B. 42, 4503, 4510. — B. Aus 1 Mol.-Gew. Mesityloxyd und je 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbasid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (R., SCHLOKOFF, B. 36, 4379). Aus Mesityloxyd beim Schütteln mit einer konz. wäbr. Lösung von salzsaurem Semicarbasid (R., K., B. 42, 4503). Bei Behandlung

von Methyl- $[\beta$ -semicarbazino-isobutyl]-keton (S. 554) mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat (R., K.). — Blättchen. F:  $220^{\circ}$  (R., SCH.). Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln (R., SCH.). Leicht löslich in verd. Salzsäure; wird aus dieser Lösung durch Soda oder Natriumacetat wieder ausgefällt (R., SCH.). In Alkalien leichter löslich als in Wasser (R., K.). — Die alkalische Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung beim Kochen (R., K.). Wird beim Kochen mit viel Wasser in Mesityloxyd, Hydrazodicarbonamid und die Verbindung  $C_7H_5ON_3$  (Bd. III, S. 107) gespalten (R., SCH.). Liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure die N-Nitrosoverbindung des Methyl- $[\beta$ -semicarbazino-isobutyl]-ketons (s. u.) neben Carbamidsäureazid (R., K.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Acetylsemicarbazid (R., SCH.). Bei 10-stdg. Schütteln der Lösung in 5%iger Salzsäure mit Benzaldehyd entstehen Methyl- $[\beta$ -semicarbazino-isobutyl]-keton und Benzalsemicarbazid (R., K.). —  $C_5H_9O_3N_3 + HCl$ . Nadelchen. F:  $211-212^{\circ}$  (Zers.). Leicht löslich in Wasser (R., K.). — Chloroplatinat. Gelbe Prismen (R., SCH.).

N-Nitrosoderivat des Methyl- $[\beta$ -semicarbazino-isobutyl]-ketons, „Nitroso-diacetonsemicarbazid“  $C_7H_9O_3N_4 = (CH_3)_2C[N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Methyl- $[\beta$ -semicarbazino-isobutyl]-keton in salzsaurer Lösung (RUPE, KESSLER, B. 42, 4507). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Semicarbazon des Methyl- $[\beta$ -semicarbazino-isobutyl]-ketons in salzsaurer Lösung, neben Carbamidsäureazid (R., K., B. 42, 4506). — Rechteckige Täfelchen (aus Methylalkohol). F:  $145^{\circ}$  bis  $146^{\circ}$  (Zers.). Leicht löslich in Alkoholen, Essigester und Pyridin, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Lösen in starken Säuren unter Freiwerden von Stickstoffwasserstoffsäure. Alkalien zersetzen in Mesityloxyd,  $CO_2$  und  $NH_3$ . Gibt die LIEBERMANN'sche Reaktion.

Semicarbazon des N-Nitrosoderivats des Methyl- $[\beta$ -semicarbazino-isobutyl]-ketons, N-Nitrosoderivat des Semicarbazid-semicarbazons des Mesityloxyds  $C_7H_9O_3N_4 = (CH_3)_2C[N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2] \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . B. Aus dem N-Nitrosoderivat des Methyl- $[\beta$ -semicarbazino-isobutyl]-ketons (s. o.) mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (R., K., B. 42, 4508). — Nadelchen (aus Wasser). F:  $158^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkoholen, unlöslich in Benzol und Essigester.

#### 4. Hydrazinoderivat des 2-Methyl-heptanons-(6) $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Semicarbazon des Methyl- $[\beta$ -semicarbazino-isoheptyl]-ketons, Semicarbazid-semicarbazon des Isoamylidenacetons  $C_{10}H_{22}O_3N_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, B. 42, 4510. — B. Aus Isoamylidenaceton, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäsr. Alkohol (TREMANN, TIGGES, B. 33, 562). Aus Isoamylidenaceton mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäsr. Alkohol (RUPE, HINTERLACH, B. 40, 4767). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F:  $157^{\circ}$  (R., H.),  $182^{\circ}$  (TRE., TIG.). Schwer löslich in Essigester und Ligroin, etwas leichter in Alkohol (TRE., TIG.). — Zersetzt sich mit siedendem Wasser oder Alkohol unter Bildung von Hydrazodicarbonamid (R., H.). — Pikrat's Syst. No. 523.

#### 5. Hydrazinoderivat des Decanons-(2) $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Semicarbazon des Methyl- $[\beta$ -semicarbazino-n-octyl]-ketons, Semicarbazid-semicarbazon des Önanthylidenacetons  $C_{12}H_{24}O_3N_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, B. 42, 4510. — B. Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat auf Önanthylidenaceton in Alkohol (RUPE, HINTERLACH, B. 40, 4768). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F:  $156-157^{\circ}$  (R., H.). Wird von warmem Wasser angegriffen; löst sich nicht leicht, unter partieller Zers., in kalter verd. Salzsäure (R., H.).

### b) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$ .

#### 1. Hydrazinoderivat des 2,6-Dimethyl-hepten-(2)-ons-(4) $C_9H_{16}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$ .

Semicarbazon des  $[\beta$ -Semicarbazino-isobutyl]- $[\beta$ -dimethyl-vinyl]-ketons, Semicarbazid-semicarbazon des Phorons  $C_{11}H_{20}O_3N_4 = (CH_3)_2C[NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2] \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, B. 42, 4510.

— *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Phoron mit je 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung, neben Hydrazodicarbonamid (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* 36, 4382). — Prismen (aus Wasser). *F*: 221° (*R.*, *SCH.*). Löslich in heißem Wasser (*R.*, *SCH.*). — Wird von Salzsäure in Phoron und salzsaures Semicarbazid gespalten (*R.*, *SCH.*). Gibt in verd. salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 140° und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 169° (*R.*, *SCH.*).

**2. Hydrazinoderivat des 2.6-Dimethyl-undecen-(1 oder 2)-ons-(10)**  
 $C_{13}H_{24}O = CH_3 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Semicarbasid-semicarbazon des Citronelliden-acetons  $C_{12}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$  oder  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* 42, 4510. — *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Citronellidenaceton mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazid (*R.*, LOTZ, *B.* 36, 2802; *R.*, SCHLOCHOFF, *B.* 36, 4378). — Nadeln. *F*: 167° (*R.*, *SCH.*). Schwer löslich in kaltem Alkohol, reichlich beim Erwärmen (*R.*, *SCH.*). — Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in Citronellidenaceton und Semicarbazid gespalten (*R.*, *SCH.*).

## D. Hydrazino-carbonsäuren.

### 1. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren.

#### Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$ .

**1. Hydrazinomethansäure, Hydrazinoameisensäure, Carbydrazidsäure, Kohlensäuremonohydrazid**  $CH_4O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CO_2H$  s. Bd. III, S. 98.

**2. Hydrazinoderivat der Äthansäure**  $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$ .

Hydrazinoäthansäure, Hydrazinomethancarbonsäure, Hydrazinoessigsäure  $C_2H_4O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von Isonitraminoessigsäure (S. 584 bis 575) mit Natriumamalgam bei 0° unter öfterem Zusatz von Schwefelsäure; zur Reinigung wird das o-Oxy-benzal-Derivat dargestellt, das dann beim Durchleiten von Wasserdampf durch seine wäßr., mit 1 Mol.-Gew. Schwefelsäure versetzte Suspension zersetzt wird (W. TRAUBE, HOFFA, *B.* 29, 2729; 31, 164). Aus Methyläther-isonitraminoessigsäure durch Reduktion (W. T., H., *B.* 29, 2730 Anm. 1). — Nadelchen (durch Eintropfen der wäßr. Lösung der Säure in Alkohol). *F*: 152° (Zers.) (W. T., H., *B.* 31, 164). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol (W. T., H., *B.* 31, 164). — Bildet mit Basen keine Salze (W. T., H., *B.* 31, 164). Reduziert FEHLINGSche Lösung schon bei gewöhnlicher Temp. (W. T., H., *B.* 31, 164). — Hydrochlorid. Sirup (W. T., H., *B.* 31, 164). —  $C_2H_4O_2N_2 + HI$ . Prismen. *F*: 156° (W. T., H., *B.* 29, 2730).

Hydrazinoessigsäure-äthylester  $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension der Säure in absol. Alkohol (W. T., H., *B.* 31, 165). — Gelbliches, schwerflüchtiges Öl, dessen Dämpfe Lackmus bläuen und mit flüchtigen Säuren Nebel bilden. In Wasser etwas löslich. — Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte. Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanat Hydrazin-N-carbonsäureamid-N-essigsäureäthylester, Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-essigsäureäthylester und Aminohydantoin  $\begin{matrix} H_2N \cdot N - CH_2 \\ | \\ OC - NH - CO \end{matrix}$  (Syst. No. 3587). Mit Phenylsenföl entsteht

4-Phenyl-thiosemicarbazid-2-essigsäureäthylester. —  $C_4H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). *F*: 153°. Unter beträchtlicher Abkühlung in Wasser sehr leicht löslich.

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N-essigsäureäthylester, Semicarbasid-2-essigsäureäthylester, „Aminohydantoinssäureäthylester“  $C_4H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf das Hydrochlorid des Hydrazinoessigesters, neben anderen Produkten (W. T., H., *B.* 31, 167). — Prismen (aus wenig Benzol).

F: 70–74°. Leicht löslich in Wasser. — Reduziert FEHLINGSche Lösung erst bei längerem Kochen. Vereinigt sich leicht mit Benzaldehyd.

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-essigsäureäthylester, Semicarbazid-1-essigsäureäthylester  $C_6H_{11}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf das Hydrochlorid des Hydrazinoessigesters, neben anderen Produkten (W. T., H., B. 31, 166). — Nadelchen (aus Benzol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Reduziert FEHLINGSche Lösung beim gelinden Erwärmen. Vereinigt sich nicht mit Benzaldehyd.

### 3. Hydrazinoderivate der Propionsäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Hydrazino-propionsäure,  $\alpha$ -Hydrazino-äthan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Hydrazino-propionsäure  $C_3H_6O_5N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man sättigt eine alkoholische Lösung von Natrium-Methylacetessigester mit NO, zersetzt den entstandenen  $\alpha$ -Isonitramino- $\alpha$ -methyl-acetessigester  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(N_2O_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  durch Kochen mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge bis zur Verjagung des Alkohols, trägt in die so gewonnene Lösung der  $\alpha$ -Isonitramino-propionsäure unterhalb 0° Natriumamalgam ein, säuert schwach mit Salzsäure an und versetzt die Lösung unter Umschütteln mit Benzaldehyd. Man schüttelt das Benzaldehyd-Derivat mit Äther aus, verdunstet die äther. Lösung und zerlegt deren Rückstand durch Wasserdampf (W. TRAUBE, LONGINESCU, B. 29, 672).  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure-äthylester wird mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. 80%iger Schwefelsäure 3–4 Std. lang im siedenden Wasserbade erhitzt (THIELE, BAILEY, A. 303, 85).  $\alpha$ -Semicarbazino-propionitril wird erst in der Kälte, dann im Wasserbade mit 80%iger Schwefelsäure behandelt (TR., B.). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 180° (TR., L.), 181° (TR., B.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther (TR., L.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung (TR., L.). Mit Acetessigester entsteht eine Verbindung, die beim Eindampfen mit Wasser in Alkohol und 3-Methyl-pyrazolon-(5)- $CH_3 \cdot C \equiv N$  zerfällt (Syst. No. 3561) zerfällt (TR., L.). —  $\alpha$ -propionsäure-(1)  $CH_3 \cdot CO \cdot N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3561) zerfällt (TR., L.). —  $C_3H_5O_2N_2 + HCl$ . Krystallpulver. F: 155°. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (TR., L.).

$\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure  $C_4H_8O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus ihrem Äthylester und Barythydrat (THIELE, BAILEY, A. 303, 84). — Fein krystallinisches Pulver. F: 166–168° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wirkt stark reduzierend.

$\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure-methylester  $C_5H_{11}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (BAILEY, Am. 28, 398). — Prismen (aus Benzol). F: 100°.

$\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure-äthylester  $C_6H_{13}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man löst  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäurenitril in der 4-fachen Menge Alkohol, sättigt mit Chlorwasserstoff, neutralisiert nach 12-stdg. Stehen mit Natriumcarbonat, destilliert den Alkohol im Vakuum ab, löst den Rückstand in Wasser und extrahiert den Ester mit Chloroform (BAILEY, KNOX, Am. Soc. 29, 884). Der salzsaure Iminäther der  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure wird nach Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda mit Wasser erwärmt und der Abdampfückstand mit Essigester ausgezogen (THIELE, BAILEY, A. 303, 83). — F: 108° (T., B.). Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Wasser (T., B.). — Wird durch Barythydrat zur  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure verseift (T., B.). — Wird durch Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure in  $\alpha$ -Hydrazino-propionsäure übergeführt (T., B.). Geht durch Einw. von alkoholischem Alkali oder von Mineralsäuren oder durch Erhitzen in 3,5-Dioxy-6-methyl-(1,2,4)-triazin-dihydrid-(1,6).

$CH_3 \cdot CH \cdot NH \cdot N$   
 $HO \cdot C : N \equiv \ddot{C} \cdot OH$   
 senföhl entsteht 1-Ureido-5-methyl-3-phenyl-2-thio-hydantoin  
 $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N \equiv CH \cdot CH_3$  (Syst. No. 3888) über (B., Am. 28, 398). Bei der Einw. von Phenyl-

$CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$   
 entsteht die Verbindung  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N(N \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (B., K.).

$\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure-propylester  $C_7H_{15}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäurenitril und Propylalkohol durch Behandlung mit HCl und Neutralisation mit Natriumcarbonat nach 12-stdg. Stehen (BAILEY, KNOX, Am. Soc. 29, 884). — Nadeln (aus Essigester). F: 89° (B., Am. 28, 397). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, sehr wenig in Äther (B.). — Gibt mit Permanganat das Semicarbazon des Brenztraubensäurepropylesters (B.).

$\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure-amid  $C_4H_9O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von konz. Salzsäure auf  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure-nitril bei 24-

stdg. Stehen (THIELE, BAILEY, A. 303, 81). — Glasglänzende Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O. Schmilzt wasserhaltig bei 99–106°, wasserfrei bei 142°. — Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> gibt das Semicarbazon des Brenztraubensäureamids. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 3.5-Dioxy-6-methyl-1.2.4-triazin-dihydrid-(1.6) (Syst. No. 3888).

$\alpha$ -Semicarbasino-propionsäure-iminoäthyläther C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·C:(NH)·O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Das Bis-hydrochlorid entsteht aus  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäurenitril in absol. Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff (TH., B., A. 303, 83). — C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> + 2HCl. Krystallinisch. Ist sehr hygroskopisch. Schmilzt bei 124–128° (unter stürmischer Zers.). Geht beim Erwärmen mit Wasser in  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäureäthylester über.

$\alpha$ -Semicarbasino-propionsäure-nitril C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·CN. B. Aus Acetaldehyd-semicarbazon mit überschüssiger 60%iger Blausäure (THIELE, BAILEY, A. 303, 79; vgl. ACREE, BAILEY, Am. 37, 364). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131° (TH., B.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform (TH., B.). — Spaltet beim Erhitzen sehr leicht HCN ab (TH., B.). Wirkt stark reduzierend (TH., B.). Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> liefert das Semicarbazon des Brenztraubensäurenitrils (TH., B.). Geht bei 24-stdg. Stehen in der Kälte mit konz. Salzsäure in  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäureamid über (TH., B.). Gibt mit alkoh. Salzsäure das Bis-hydrochlorid des  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäureimino-äthyläthers (s. o.).

$\alpha$ -[Acetyl-semicarbasino]-propionsäure-äthylester C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N(CO·CH<sub>3</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure-äthylester bei Behandlung mit Acetylchlorid und NaHCO<sub>3</sub> in Benzollösung (BAILEY, ACREE, B. 33, 1532). — F: 141°. Unlöslich in Äther, Ligroin. — Liefert durch Kochen mit Kalilauge 5-Oxy-3-methyl-triazol- $\alpha$ -propionsäure-(2)  $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 3872).

$\alpha$ -[Chloracetyl-semicarbasino]-propionsäure-äthylester C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N(CO·CH<sub>2</sub>Cl)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure-äthylester mit Chloracetylchlorid unter Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaHCO<sub>3</sub> in Benzollösung (B., A., B. 33, 1521). — F: 135° (B., A., B. 33, 1536).

$\alpha$ -[Acetyl-semicarbasino]-propionsäure-nitril C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N(CO·CH<sub>3</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CN. B. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäurenitril mit Acetylchlorid und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Essigester (B., A., B. 33, 1532). — Schmilzt bei 164° unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol. — Geht durch Kochen mit Kalilauge in 5-Oxy-3-methyl-triazol- $\alpha$ -propionsäure-(2) (Syst. No. 3872) über.

$\alpha$ -[Propionyl-semicarbasino]-propionsäure-äthylester C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N(CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäure-äthylester mit Propionylchlorid unter Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaHCO<sub>3</sub> in Benzollösung (B., A., B. 33, 1521). — Krystalle (aus Aceton). F: 156°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Geht durch Kochen mit Barytwasser in Oxy-äthyl-triazol-propionsäure  $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  über (B., A., B. 33, 1534).

$\alpha$ -[Butyryl-semicarbasino]-propionsäure-äthylester C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N(CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 148° (B., A., B. 33, 1535).

$\alpha$ -[Isobutyryl-semicarbasino]-propionsäure-äthylester C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N(CO·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Krystalle (aus Essigester). F: 182° (B., A., B. 33, 1535).

$\alpha$ -[Isovaleryl-semicarbasino]-propionsäure-äthylester C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N(CO·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Prismen (aus Wasser). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzol (B., A., B. 33, 1536).

$\alpha$ -[Carbäthoxy-semicarbasino]-propionsäure-äthylester C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. F: 148° (B., A., B. 33, 1537).

$\alpha$ -[Carbäthoxy-semicarbasino]-propionsäure-nitril C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>N·CO·NH·N(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)·CN. B. Beim Kochen einer Benzollösung des  $\alpha$ -Semicarbazino-propionsäurenitrils mit Chlorameisensäureäthylester (ACREE, Am. 37, 365). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). — F: 173°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Essigester, Wasser, Alkohol, schwer in Chloroform. — Wird durch Barytwasser zu Urazol-propionsäure CO·NH·N·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H verseift.

NH—CO

$\alpha\alpha'$ -Hydrasopropionsäure C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = HO<sub>2</sub>C·CH(CH<sub>3</sub>)·NH·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. B. Durch Verseifen der Ester (S. 556) mit Barythydrat (THIELE, BAILEY, A. 303, 90). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 198° (Gasentwicklung).

$\alpha,\alpha'$ -Hydrazopropionsäure-dimethylester  $C_7H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Analog dem Diäthylester (Th., B., A. 303, 90). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93°. Kp<sub>760</sub>: 220°.

$\alpha,\alpha'$ -Hydrazopropionsäure-diäthylester  $C_{10}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das nicht rein isolierbare Dinitril der Hydrazopropionsäure, aus einer Lösung von Hydrazin, Acetaldehyd-Ammoniak und KCN beim Zutropfen von Schwefelsäure entstehend, wird durch Stehenlassen mit konz. Salzsäure in das Amid verwandelt und dieses durch Äthylalkohol, der mit HCl gesättigt ist, in den Ester übergeführt (Th., B., A. 303, 87). Aus  $\alpha$ -Hydrazino-propionsäure durch Behandeln mit äquimolekularen Mengen Salzsäure, Aldehyd und KCN, Sättigen des Reaktionsproduktes mit HCl und Verestern (Th., B.). — Prismen (aus Ligroin). F: 78°. Kp<sub>760</sub>: 245°. Löslich in allen Lösungsmitteln.

#### 4. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$ .

##### 1. Hydrazinoderivate der Butansäure $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2-Hydrazino-butansäure-(1),  $\alpha$ -Hydrazino-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Hydrazino-buttersäure  $C_4H_8O_4N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Isonitramino-buttersäure (S. 576) durch Reduktion mit Natriumamalgam; man schüttelt die schwach angesäuerte Lösung mit Benzaldehyd aus und zerlegt die Benzylidenverbindung mit heißem Wasser (W. TRAUBE, LONGINESCU, B. 29, 674). — Krystalle. F: 208°.

3-Semicarbazino-butansäure-(1)-äthylester,  $\beta$ -Semicarbazino-buttersäure-äthylester  $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, B. 42, 4510. — B. In geringer Menge, neben viel  $\beta$ -Semicarbazino-buttersäuresemicarbazid, durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat auf Crotonsäureäthylester (RUPE, HINTERLACH, B. 40, 4769). — Krystalldrusen (aus Alkohol). F: 127°. Schwer löslich in Alkohol.

$\beta$ -Semicarbazino-buttersäure-semicarbazid  $C_6H_{12}O_4N_4 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, B. 42, 4510. — B. Aus Crotonsäureäthylester und salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Kaliumacetat als Hauptprodukt neben wenig  $\beta$ -Semicarbazino-buttersäure-äthylester (RUPE, HINTERLACH, B. 40, 4769). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 151°. Löslich in Alkohol.

##### 2. Hydrazinoderivate der Methylpropansäure $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$ .

2-Hydrazino-methylpropansäure,  $\beta$ -Hydrazino-propan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Hydrazino-isobuttersäure  $C_4H_8O_4N_2 = H_2N \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus azoisobuttersäurem Kalium (S. 563) bei Behandlung mit Säuren, neben Aceton und  $CO_2$  (THIELE, HEUSER, A. 290, 38). — Darst. Man behandelt das Aceton-semicarbazon mit starker Blausäure, übergießt das erhaltene rohe  $\alpha$ -Semicarbazino-isobutyronitril mit ca. 6–8 Thn. rauchender Salzsäure, verdünnt nach 2 Tagen mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser, kocht auf, dampft ein und schüttelt nach Zusatz von Natriumacetat mit Benzaldehyd; man zerlegt die reine Benzal- $\alpha$ -hydrazino-isobuttersäure durch Einleiten eines Dampfstromes in ihre wäßr. Suspension (T., H., A. 290, 17). — Schuppen (aus Alkohol). F: 237° (Zers.) (Th., H.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther (Th., H.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte (Th., H.). Spaltet bei der Oxydation mit Bromwasser den Stickstoff quantitativ ab (Th., H.). Zerfällt bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure unter Abspaltung von Hydrazin (Th., H.). Gibt mit Aceton und Kaliumcyanid  $\alpha,\alpha'$ -Hydrazo-isobuttersäure-mononitril (Th., H.). Liefert mit Acetessigester Methylpyrazolonisobuttersäure  $CH_3 \cdot C : N \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3561) (Th., H.). Gibt mit Phenyl-

senföhl die Verbindung  $\begin{array}{c} CH_3-CO \\ | \\ H_2N-N- \end{array} \text{ — } C(CH_3)_2$  (Syst. No. 3587) (BAILEY, Am. Soc. 26, 1020). —  $C_4H_8O_4N_2 + HCl$ . Nadeln. F: 156–157°. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (Th., H.). —  $C_4H_8O_4N_2 + HNO_3$ . Blättchen. F: 146°. Leicht löslich in Wasser (Th., H.). —  $2 C_4H_8O_4N_2 + H_2SO_4$ . Nadeln. F: 189° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (Th., H.).

$\alpha$ -Hydrazino-isobuttersäure-äthylester  $C_6H_{12}O_4N_2 (+ H_2O?) = H_2N \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 (+ H_2O?)$ . B. Aus  $\alpha$ -Hydrazino-isobuttersäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (THIELE, HEUSER, A. 290, 19). — Flüssig. Kp<sub>12</sub>: 93–95°. Sehr flüchtig.



$\alpha$ -Semicarbasino-isobuttersäure  $C_6H_{11}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Semicarbasino-isobuttersäureamid durch Barytwasser (BAILEY, *Am.* 28, 401). — Würfel. F: 194° (Zers.). Leicht löslich in Wasser; löslich in 160 Tln. Alkohol.

$\alpha$ -Semicarbasino-isobuttersäure-methylester  $C_6H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Semicarbasino-isobuttersäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (*B.*, *Am.* 28, 402). — Nadeln. F: 106,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, kaltem Chloroform, schwer in Äther.

$\alpha$ -Semicarbasino-isobuttersäure-äthylester  $C_7H_{15}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Semicarbasino-isobuttersäure mit alkoh. Salzsäure (*B.*, *Am.* 28, 402). — Prismen (aus Benzol). F: 97° (*B.*, *Am.* 28, 402). — Gibt mit Phenylsenföl die Verbindung  

$$H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N \text{ ————— } C(CH_3)_2$$
(Syst. No. 3587) (*B.*, *Am. Soc.* 26, 1013).

$\alpha$ -Semicarbasino-isobuttersäure-amid  $C_6H_{12}O_3N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei eintägigem Stehen von  $\alpha$ -Semicarbasino-isobuttersäure-nitril mit rauchender Salzsäure; man verdunstet im Vakuum über Natronkalk und zerlegt den Rückstand durch Ammoncarbonat (THIELE, STANGE, *A.* 283, 36). — Krystalle (aus Wasser). F: 205–206° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol. — Mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung entsteht die Verbindung  $H_2N \cdot CO \cdot N \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ .

$\alpha$ -Semicarbasino-isobuttersäure-nitril  $C_6H_{10}ON_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Bei 3–4-tägigem Stehen von Aceton-semicarbazon mit konz. Blausäurelösung (TH., *Str.*, *A.* 283, 33). — Tafeln (aus Methylalkohol + Äther). F: 144°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und den meisten anderen Lösungsmitteln. — Mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung entsteht die Verbindung  $H_2N \cdot CO \cdot N \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ .

$\alpha$ -[Carbaminylsemicarbasino]-isobuttersäure-nitril,  $\alpha$ -[Allophanylhvdrazino]-isobuttersäure-nitril  $C_6H_{11}ON_5 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Isopropylidenaminobiuret (Bd. III, S. 102) und konz. Blausäure (THIELE, UHLFELDER, *A.* 303, 103). — Wasserklare Tafeln und Säulen. F: 146°. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Methylalkohol und Äther. — Reduziert alkal. Silbernitratlösung schon in der Kälte. Wird durch  $KMnO_4$  zu der Verbindung  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$  oxydiert.

$\alpha\alpha'$ -Hydrazoisobuttersäure  $C_6H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man läßt das Mono- oder Dinitril der  $\alpha\alpha'$ -Hydrazoisobuttersäure mit 8–10 Tln. konz. Salzsäure 24 Stdn. stehen, verdünnt dann mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser und kocht 1 Stde. lang; man verdunstet die Lösung und dampft den Rückstand wiederholt mit Wasser ein (THIELE, HEUSER, *A.* 290, 25). — Prismen (aus Wasser). F: 223–224° (TH., *H.*). Destilliert teilweise unzersetzt (TH., *H.*). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Äther und Essigester (TH., *H.*). Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien (TH., *H.*). Verhält sich bei der Titration Basen gegenüber einbasisch (TH., *H.*, *A.* 290, 4, 26). — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 270° entsteht eine Verbindung  $C_6H_{11}O_4N_2$  (s. u.) (TH., *H.*). Mit Brom entsteht eine gegen 50° schmelzende Verbindung (TH., *H.*). Mit Phenylsenföl entsteht die Verbindung  

$$(CH_3)_2C \text{ ————— } N \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$$

$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CS$  (BAILEY, *Am. Soc.* 26, 1012). —  $NH_4C_6H_{15}O_4N_2$ . Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (TH., *H.*). —  $KC_6H_{15}O_4N_2$ . Krystallinisch (TH., *H.*). —  $Ca(C_6H_{15}O_4N_2)_2 + 2H_2O$ . Nadeln (TH., *H.*). —  $C_6H_{16}O_4N_2 + HCl + H_2O$ . Warzen (TH., *H.*).

Verbindung  $C_6H_{14}O_2N_2$  (?). *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g  $\alpha\alpha'$ -Hydrazoisobuttersäure auf 270° im geschlossenen Rohr (THIELE, HEUSER, *A.* 290, 28). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 250°. Sublimierbar. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

$\alpha\alpha'$ -Hydrazoisobuttersäure-dimethylester  $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha\alpha'$ -Hydrazoisobuttersäure mit Methylalkohol und  $HCl$  (TH., *H.*, *A.* 290, 30). — Prismen (aus Ligroin). F: 53–54° (TH., *H.*). Kp: 216° (TH., *H.*). — Bromwasser oxydiert zu Azoisobuttersäuredimethylester (TH., *H.*). Gibt in eingekühlter, verdünnt salzsaurer Lösung mit  $NaNO_2$  ein gelbes Dinitrosoamin, das schnell in Stickstoff und  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäuremethylester zerfällt; daneben entsteht in geringer Menge ein Polymeres des letzteren (GOMBERG, *A.* 300, 77).

$\alpha\alpha'$ -Hydrazoisobuttersäure-diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha\alpha'$ -Hydrazoisobuttersäure mit absol. Alkohol und  $HCl$  (THIELE, HEUSER, *A.* 290, 29). — Öl. Kp: 231–233°. D<sub>4</sub>: 0,99784. Löslich in verd. Säuren.

$\alpha\alpha'$ -Hydrazoisobuttersäure-mononitril, Isobuttersäure-hydrazo-isobuttersäure-nitril  $C_6H_{11}O_4N_3 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Hydrazino-isobuttersäure mit 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid, gelöst in wenig Wasser und 1 Mol.-Gew. Aceton; man fällt nach 1 Tag durch 1 Mol.-Gew. Salzsäure (THIELE, HEUSER,

A. 290, 21). — Flocken (aus Äther durch Ligroin). F: 100°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin. — Spaltet beim Erwärmen mit Wasser Blausäure ab.

*a,a'*-Hydrazoisobuttersäure-dinitril  $C_6H_{14}N_4 = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Beim Schütteln von 130 g schwefelsaurem Hydrazin, gelöst in möglichst wenig warmem Wasser, mit der konz. wäßr. Lösung von 130 g Kaliumcyanid und 116 g Aceton (TH., H., A. 290, 22). — Tafeln (aus Äther). F: 92–93°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. unlöslich in Wasser. — Bromwasser erzeugt Azoisobuttersäurenitril. Wasser spaltet in der Wärme HCN ab.

*N,N'*-Dinitroso-*a,a'*-hydrazoisobuttersäure  $C_6H_{14}O_2N_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(NO) \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . (Die aus den Umsetzungen gefolgerte Formel konnte der Unbeständigkeit wegen durch Analyse nicht kontrolliert werden.) B. Durch Lösen von *a,a'*-Hydrazoisobuttersäure in Natronlauge, Versetzen mit 2 Mol.-Gew.  $NaNO_2$  und Eintragen in verd., mit Eis versetzte Salzsäure (1:3) (GOMBERG, A. 300, 66). — Sehr explosives, feinkrystallinisches Pulver. Unter Zers. und Grünfärbung löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Gegen Mineralsäuren ziemlich beständig. Nur bei sehr starker Kühlung ohne Zers. in Alkali löslich und durch Salzsäure wieder abscheidbar. — Gibt beim Übergießen mit Alkalien unter Stickstoffentwicklung  $\alpha$ -Isonitramino-isobuttersäure und eine Säure  $C_6H_{14}O_2N_2$  (s. u.). Liefert, mit Natriumphosphat oder -borat behandelt, unter Stickstoffentwicklung  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure und  $\alpha$ -Isonitramino-isobuttersäure.

Verbindung  $C_6H_{14}O_2N_2$ . B. Aus *N,N'*-Dinitroso-*a,a'*-hydrazoisobuttersäure beim Übergießen mit Alkalien, neben  $\alpha$ -Isonitramino-isobuttersäure (GOMBERG, A. 300, 68). — Weiße Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 92–93°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Entwickelt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ein Gas und hinterläßt  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure. Gibt nicht die LIEBERMANNsche Reaktion.

*N,N'*-Dinitroso-*a,a'*-hydrazoisobuttersäure-dinitril  $C_6H_{12}O_2N_6 = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(NO) \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Aus *a,a'*-Hydrazoisobuttersäuredinitril in verd., stark gekühlter Salzsäure mit 2 Mol.-Gew.  $NaNO_2$  (THIELE, HEUSER, A. 290, 23). — Gelbe Krystalle. F: 43–44°. — Beim Erwärmen mit Wasser auf 60° entsteht Azoisobuttersäure-dinitril.

5. Hydrazinoderivat der 2-Methyl-butansäure-(4)  $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

3-Hydrazino-2-methyl-butansäure-(4),  $\alpha$ -Hydrazino- $\beta$ -methyl-propan- $\alpha$ -carbon-säure,  $\alpha$ -Hydrazino-isovaleriansäure  $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Isonitramino-isovaleriansäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (W. TRAUBE, LONGINESCU, B. 29, 671). — F: 215°.

## 2. Hydrazinoderivat einer Dicarbonsäure.

Hydrazinoderivat der Methylsäure-propensäure  $C_4H_4O_4 = CH_2 : C(CO_2H)_2$ .

Hydrazomethylenmalonsäure-tetraäthylester  $C_{14}H_{24}O_8N_2 = (C_2H_5 \cdot O)_2C : CH \cdot NH \cdot NH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  s. Bd. III, S. 787.

## E. Hydrazino-oxo-carbonsäure.

Hydrazinoderivat des 3-Methylsäure-pentanons  $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ .

Semicarbazid des  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Semicarbazino-äthyl]-acetessigsäure-äthylesters, Semicarbazid-semicarbazid des  $\alpha$ -Äthyliden-acetessigsäure-äthylesters  $C_{10}H_{20}O_6N_6 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, B. 42, 4510. — B. Durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat auf Äthylidenacetessigester in verd. Alkohol (RUPE, HINTERLACH, B. 40, 4768). — Blättchen. F: 168°. — Wird beim Erwärmen rot; auch die warmen Lösungen in Wasser oder Alkohol färben sich unter Zers. (Abscheidung von Hydrazodicarbonamid) rot.

## XI. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus  $R \cdot N : N H$  ableitbar sind; vgl. dazu „Leitsätze“, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

### A. Azoderivate der Kohlenwasserstoffe.

#### 1. Methyldiimid $CH_3N_2 = CH_3 \cdot N : NH$ .

**Dimethyldiimid, Azomethan**  $C_2H_6N_2 = CH_3 \cdot N : N \cdot CH_3$ . *B.* Man läßt eine konz. Lösung von 12 g salzsaurem *N,N'*-Dimethyl-hydrazin (S. 547) in eine konz. Lösung von 30 g  $K_2CrO_4$  einfließen; man destilliert das Azomethan bei 20 mm Druck aus dem Reaktionsgemisch ab (THIELE, *B.* 42, 2578). Durch Einw. von salpetriger Säure auf *N,N'*-Dimethyl-hydrazin (KNORR, WEIDEL, *B.* 42, 3523 Anm. 4). — Farbloses Gas, in verflüssigtem Zustand leicht gelb gefärbt; erstarrt bei  $-78^\circ$  zu farblosen Blättern;  $Kp_{751}$ :  $1,5^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,744; leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion; in jedem Verhältnis mischbar mit organischen Lösungsmitteln (TH.). Der Geruch erinnert an den niederer ungesättigter Kohlenwasserstoffe (TH.). Mit leuchtender Flamme brennbar (TH.). Explosiv (TH.). Zersetzt (mit 3 Vol.  $CO_2$  verdünnt) beim Erhitzen wesentlich in  $N_2$  und Äthan; in untergeordneter Menge entstehen Äthylen und Methan (TH.). Bei der Explosion des unverdünnten Gases durch den elektrischen Funken (unter höchstens  $\frac{1}{4}$  Atmosphäre Druck) entstehen wesentlich Wasserstoff, Äthylen, Methan und Stickgas; die Bildung von Äthan tritt zurück (TH.). — Wird von Natronlauge und Zinkstaub bei  $0^\circ$  oder von Natriumamalgam zu *N,N'*-Dimethyl-hydrazin reduziert (TH.). Salzsäure spaltet in Methylhydrazin und Formaldehyd (TH.).

#### 2. Äthyldiimid $C_2H_5N_2 = C_2H_5 \cdot N : NH$ .

**Äthyldiimidsulfonsäure, Diazoäthansulfonsäure**  $C_2H_5O_3N_2S = C_2H_5 \cdot N : N \cdot SO_3H$ . *B.* Man erhält das Kaliumsalz durch Versetzen einer konz. wäßr. Lösung von *N*-äthylhydrazin-*N'*-sulfonsaurem Kalium mit gelbem Quecksilberoxyd (E. FISCHER, TROSCHE, *A.* 199, 302). —  $KC_2H_5O_3N_2S$ . Weiße Nadeln oder Blättchen (aus Wasser + Alkohol). In Wasser leicht löslich. Verpufft heftig beim Erhitzen. — Wird von Zinkstaub und Essigsäure glatt in *N*-Äthylhydrazin-*N'*-sulfonsäure übergeführt. Entwickelt beim Kochen mit Säuren Stickstoff und  $SO_2$ .

### B. Azo-carbonsäuren.

#### 1. Diimid-carbonsäure, Diimid-ameisensäure $CH_2O_2N_2 = HN : N \cdot CO_2H$ .

Abkömmlinge dieser Säure sind als Kohlensäure-Derivate eingeordnet; s. Bd. III, S. 122 bis 123.

#### 2. Diimid-isobuttersäure $C_4H_8O_2N_2 = HN : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

**Carbaminyldiimid-isobuttersäureäthylester, Ameisensäureamid-azo-isobuttersäureäthylester**  $C_7H_{12}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . *B.* Durch Oxydation von  $\alpha$ -Semicarbazino-isobuttersäure-äthylester mit Bromwasser in geringem Überschuß (BAILEY, KNOX, *Am. Soc.* 29, 890). — Goldgelbe Krystalle (aus Wasser oder Benzol).  $F$ :  $83^\circ$ . Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Zersetzt sich bei  $120^\circ$  unter Gasentwicklung.

**Ameisensäureamid-azo-isobuttersäureamid**  $C_6H_{10}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Semicarbazino-isobuttersäure-amid mit  $KMnO_4$  und verd. Schwefelsäure unter Kühlung; man übersättigt mit  $(NH_4)_2SO_4$ , schüttelt mit Aceton aus, verjagt dieses und extrahiert den Rückstand mit Alkohol (THIELE, STANGE,

A. 283, 36). — Tiefgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 151° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther.

**Ameisensäureamid-azo-isobuttersäurenitril**  $C_4H_7O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Bei allmählichem Eintragen von  $KMnO_4$ -Lösung in die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von  $\alpha$ -Semicarbazino-isobuttersäure-nitril in wenig Wasser unter Kühlung; man neutralisiert die filtrierte Lösung mit Ammoniak und schüttelt mit Äther aus (Th., Str., A. 283, 34). — Citronengelbe Tafeln (aus Benzol). F: 78°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in Chloroform und  $CS_2$ . — Zerfällt durch verd. Kalilauge schon in der Kälte in  $CO_2$ , Ammoniak, Stickstoff und Isobuttersäurenitril.

**Ameisensäureureid-azo-isobuttersäurenitril**  $C_4H_7O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B.  $\alpha$ -[Allophanylhydrazino]-isobuttersäure-nitril wird in konz. wäßr., mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung unter Eiskühlung durch  $KMnO_4$  oxydiert (THIELE, UHLFELDER, A. 303, 104). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 127° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. — Mit Alkalien versetzte Lösungen zersetzen sich schon in der Kälte unter Gasentwicklung.

**Diimid-diisobuttersäure, Azoisobuttersäure**  $C_6H_{11}O_4N_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht bei mehrstündigem Stehen des Diäthylesters mit methylalkoholischem Kali; man wäscht den ausgeschiedenen Niederschlag erst mit 1 Tl. Methylalkohol + 1 Tl. Äther, dann mit Äther (THIELE, HEUSER, A. 290, 37). —  $K_2C_6H_{11}O_4N_4 + H_2O$  (im Vakuum). Prismen (aus Wasser). Schwach gelblich. F: ca. 250° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Zerfällt mit Säuren sofort in  $CO_2$ , Aceton und  $\alpha$ -Hydrazino-isobuttersäure.

**Azoisobuttersäure-dimethylester**  $C_{10}H_{19}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Wie beim Äthylester (s. u.) (Th., H., A. 290, 35). — Weiße Spieße und Tafeln (aus Ligroin). F: 33°. Ist in geschmolzenem Zustand oder in konz. Lösung ganz schwach gelb. — Zerfällt oberhalb 80° in Stickstoff und Tetramethylbernsteinsäuredimethylester.

**Azoisobuttersäure-diäthylester**  $C_{12}H_{23}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung und Umschütteln) von Bromwasser in die Lösung von Hydrazoisobuttersäure-diäthylester in Salzsäure (1:1) (Th., H., A. 290, 34). Bei gelindem Erwärmen von salzsaurem Azoisobuttersäure-bis-iminoäthyläther mit Wasser (Th., H.). — Flüssig.  $D_4^{20}$ : 0,9884. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür  $\alpha\alpha'$ -Hydrazoisobuttersäure-diäthylester.

**Azoisobuttersäure-diamid**  $C_6H_{11}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei 3–4-wöchigem Stehen von 2 g Azoisobuttersäurediäthylester, gelöst in wenig Alkohol, mit konz. Ammoniak (Th., H., A. 290, 36). — Wasserfreie Tafeln (aus Methylalkohol); Nadeln mit  $2H_2O$  (aus verd. Alkohol). Fast farblos. Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 104°, ohne zu schmelzen; die krystallwasserhaltige schmilzt bei 94–95° unter Zersetzung.

**Azoisobuttersäure-bis-iminomethyläther**  $C_{10}H_{20}O_4N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Das Bis-hydrochlorid entsteht, wenn man 30 g Azoisobuttersäure-dinitril mit 200 ccm Methylalkohol übergießt und Chlorwasserstoff bis zur Lösung einleitet (Th., H., A. 290, 33). —  $C_{10}H_{20}O_4N_4 + 2HCl$ . Krystalle. F: 133–134° (Zers.). Liefert beim Stehen mit Wasser Azoisobuttersäure-dimethylester.

**Azoisobuttersäure-bis-iminoäthyläther**  $C_{12}H_{24}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . E. Das Bis-hydrochlorid entsteht aus Azoisobuttersäure-dinitril mit Alkohol und Chlorwasserstoff (Th., H., A. 290, 32). —  $C_{12}H_{24}O_4N_4 + 2HCl$ . Farblose Krystallmasse. F: 106–107° (Zers.). Beim Erhitzen entsteht eine bei 124° schmelzende Verbindung.

**Azoisobuttersäure-dinitril**  $C_6H_{11}N_4 = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von 1660 ccm Bromwasser in die mit Salzsäure (2:1) versetzte Lösung von 60 g Hydrazoisobuttersäure-dinitril in wenig Alkohol (Th., H., A. 290, 30). — Weiße Nadeln und Prismen (aus Äther). Schmilzt bei 105–106°, dabei in Stickstoff und Tetramethylbernsteinsäuredinitril (Bd. II, S. 707, Z. 27 v. o.) zerfallend. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin zu Azoisobuttersäure-di-amidoxim. Liefert beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure Tetramethylbernsteinsäure (Bd. II, S. 706) und deren Anhydrid.

**Azoisobuttersäure-bis-amidoxim**  $C_6H_{11}O_2N_4 = H_2N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Zur absol.-alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Azoisobuttersäure-dinitril fügt man eine mit Alkohol verdünnte Lösung von je 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und  $NaHCO_3$  in wenig Wasser und läßt 24 Stdn. stehen (THIELE, HEUSER, A. 290, 34). — Kryställchen (aus wenig alkoholhaltigem Eisessig durch Ligroin). F: 154°.

## XII. Diazo-Verbindungen.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot N : N \cdot OH$ .)

Die Diazo-Verbindungen  $R \cdot N : N \cdot OH$  sind desmotrop mit N-Nitroso-derivaten primärer Amine  $R \cdot NH \cdot NO$ ; Verbindungen, in denen die Gruppe  $NH \cdot NO$  anzunehmen ist, sind indessen in der acyclischen Reihe nicht bekannt. Die N-Nitroso-derivate sekundärer Amine  $(R)(R')N \cdot NO$  sind bei den entsprechenden Aminen als Salpetrigsäure-derivate eingeordnet, z. B. Dimethylnitrosamin  $(CH_3)_2N \cdot NO$ , S. 84.

### A. Diazo-Kohlenwasserstoffe.

1. Oxy-methyl-diimid, „Methylazosäure“  $CH_3ON_2 = CH_3 \cdot N : N \cdot OH$ . B. Die Alkalisalze entstehen aus Nitrosomethylurethan (S. 85) und konz. Alkalilaugen bei ca.  $0^\circ$  (HANTZSCH, LEHMANN, B. 35, 901). —  $NaCH_3ON_2 + H_2O$ . —  $KCH_3ON_2 + H_2O$ . Weiße Schüppchen. Sehr zersetzlich. Wird an nicht absolut trockner Luft gelb und bläht sich unter Entwicklung von Diazomethan schwammig auf. Zersetzt sich mit Wasser explosionsartig unter Bildung von Diazomethan. —  $KCH_3ON_2 + C_2H_5 \cdot OH$ . B. Aus Nitrosomethylurethan und äther. Kaliumäthylatlösung. Weißer Niederschlag. Wird durch Wasser rasch zersetzt, indem teils Diazomethan, teils unter Stickstoffentwicklung Methyläthyläther entsteht. —  $RbCH_3ON_2 + H_2O$ .

„Diazomethan“  $CH_2N_2 = CH_2 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \vdots \\ N \end{smallmatrix}$  s. Syst. No. 3461.

2. Oxy-äthyl-diimid, „Äthylazosäure“  $C_2H_5ON_2 = C_2H_5 \cdot N : N \cdot OH$ .

„Diazoäthan“  $C_2H_4N_2 = CH_3 \cdot CH \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \vdots \\ N \end{smallmatrix}$  s. Syst. No. 3461.

„Diazoäthansulfonsäure“  $C_2H_5O_3N_2S = C_2H_5 \cdot N : N \cdot SO_3H$  s. S. 562.

### B. Diazoderivat einer Oxo-Verbindung.

„Diazoacetylaceton“  $C_5H_4O_2N_2 = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \\ CH_3 \cdot CO \cdot C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix}$  s. Syst. No. 4545.

### C. Diazoderivate der Carbonsäuren.

„Diazoessigsäure“  $C_2H_2O_2N_2 = \begin{smallmatrix} N \\ \vdots \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2H$  s. Syst. No. 3642.

„ $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -diao-propionsäure-äthylester“  $C_5H_8O_3N_2 = \begin{matrix} N \\ \diagdown \\ \ddot{N} \end{matrix} > C(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$   
s. Syst. No. 3690.

„Diaoacetessigsäure“  $C_4H_4O_3N_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \\ HO_2C \cdot \ddot{C} - N \end{matrix}$  bzw. Derivate s. Syst. No. 4585.

### XIII. Azoxy-Verbindung.

(Verbindung, die vom Typus  $R \cdot \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{N}} : NH$  bzw.  $R \cdot \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{N}} : NH$  oder  $R \cdot \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{N}} : NH$   
ableitbar ist.)

Symm. Dinitro-tetramethylazoxymethan (P)  $C_8H_{12}O_5N_4 = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{N}} \cdot \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{N}} \cdot C(CH_3)_2 \cdot NO_2$  (?) s. Bd. I, S. 651.

## XIV. Nitramine, Isonitramine, Nitrosohydroxylamine.

(Verbindungen vom Typus  $X \cdot N_2O_2H$ .)

*Vorbemerkung:* In dieser Klasse und der entsprechenden Klasse der cyclischen Reihe (s. Syst. No. 2218 ff.) sind die Verbindungen vom Typus  $X \cdot N_2O_2H$  behandelt, für welche die Formeln:

a)  $X \cdot NH \cdot NO_2$  (eigentliche Nitramine),

b)  $X \cdot N(NO)(OH)$  (eigentliche Nitroso-hydroxylamine)

und außerdem die desmotropen Formeln:

c)  $X \cdot N : N \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \end{smallmatrix} OH$

d)  $X \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ O \end{smallmatrix} N \cdot OH$

e)  $X \cdot N \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \end{smallmatrix} N \cdot OH$

in Betracht gezogen werden.

Verbindungen dagegen, welche den labilen Wasserstoff ersetzt enthalten und sicher auf die Formeln a oder b bezogen werden können, sind unter den Abkömmlingen der Amine  $X \cdot NH_2$  bzw. der Hydroxylamine  $X \cdot NH \cdot OH$  registriert, also:

Verbindungen der sicheren Struktur  $X \cdot NR \cdot NO_2$  als Salpetersäure-Derivate der Amine,

„ „ „ „  $X \cdot N(NO) \cdot OR$  als Salpetrigsäure-Derivate der Hydroxylamine.

Verbindungen, welche zwei Gruppen  $N_2O_2H$  in geminaler Bindung enthalten (gem.-Diisonitramine)  $(R)(R')C(N_2O_2H)_2$  sind gemäß unseren Leitsätzen, Bd. I, S. 7–8, als funktionelle Derivate der Oxo-Verbindungen  $(R)(R')CO$  eingeordnet, z. B. Methylendiisonitramin in Bd. I, S. 592.

Zur Konstitution der Nitramine und Nitroso-hydroxylamine mit labilem Wasserstoffatom vgl.: BAMBERGER, EKECRANTZ, B. 29, 2413; HANTZSCH, B. 31, 177; BRÜHL, Ph. Ch. 25, 626; HANTZSCH, DOLLEFUS, B. 35, 229, 258.

### A. Verbindungen, welche einmal die Gruppe $N_2O_2H$ enthalten.

#### a) Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_2N_2$ .

##### 1. Verbindungen $CH_4O_2N_2 = CH_2 \cdot N_2O_2H$ .

1. *Methylnitrosohydroxylamin* („Dinitromethylsäure“)  $CH_4O_2N_2 = CH_2 \cdot N(NO) \cdot OH$  bzw.  $CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup \\ O \end{smallmatrix} N \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. MICHAEL, J. pr. [2] 80, 296. — B. Das Zink-

sals entsteht, wenn man Zinkdimethyl mit Stickoxyd behandelt, die hierbei entstehende Verbindung mit Wasser zersetzt und in die Lösung  $CO_2$  einleitet (FRANKLAND, A. 99, 369). Man leitet Stickoxyd in die äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid, zersetzt dann mit verd. Schwefelsäure und isoliert die Verbindung als Kupfersalz (SAND, SINGER, A. 329, 193). —  $NaCH_2O_2N_2 + H_2O$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F.). —

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{N})_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, Benzol, unlöslich in absol. Alkohol (Sa., Sr.). —  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{N})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (F.).

2. *Nitraminomethan, N-Nitro-methylamin, Methylnitramin*  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{NO}_2$ . B. Man löst 1 Tl. N-Methyl-urethylan (S. 64) in 5 Tln. absol. Salpetersäure, gießt die Lösung in Wasser, neutralisiert mit Soda und schüttelt mit Äther aus; in die äther. Lösung des entstandenen N-Nitro-N-methyl-urethylans (S. 86) wird Ammoniak eingeleitet, worauf der entstandene Niederschlag des Ammoniumsalzes mit Äther gewaschen und durch Kochen mit Alkohol zersetzt wird (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 354). Man stellt durch Verreiben von Nitrourethansilber mit Methyljodid und Äther eine äther. Lösung von N-Nitro-N-methyl-urethan her und behandelt sie wie bei vorstehender Bildungsweise mit Ammoniakgas (THIELE, LACHMAN, A. 288, 291; FRANCH., R. 13, 309). Beim Nitrieren von Methylharnstoff, neben N-Nitro-N-methyl-harnstoff (DEGNER, v. PECHMANN, B. 30, 652). Aus N-Nitro-N-methyl-harnstoff und wäßr. Ammoniak bei 100° (DEG., v. P.). Bei Einw. von Diazomethan auf Nitroharnstoff (DEG., v. P.). Entsteht als Ammoniumsalz aus N,N'-Dinitro-N,N'-dimethyl-oxamid und überschüssigem Ammoniakwasser (FRANCH., KL., R. 8, 296). Aus N,N'-Dinitro-N,N'-dimethyl-oxamid durch Kochen mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Ätzbaryt in Wasser; man fällt freien Baryt durch  $\text{CO}_2$ , dampft die Lösung ein, versetzt den Rückstand mit der theoretischen Menge Schwefelsäure und nimmt das freie Methylnitramin in Äther auf (FRANCH., R. 13, 313).

Flache Nadeln (aus Äther). F: 38° (FRANCH., KL., R. 7, 354).  $D_4^{20}$ : 1,2433 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 388). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger in Äther, sehr wenig in Petroläther (FRANCH., R. 8, 320).  $n_D^{20}$ : 1,45722;  $n_D^{25}$ : 1,46162;  $n_D^{30}$ : 1,48176 (BRÜHL). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, Soc. 93, 1752. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 0°:  $3 \times 10^{-7}$ , bei 25°:  $7,2 \times 10^{-7}$ , bei 40°  $8,6 \times 10^{-7}$  (HANTZSCH, B. 32, 3072). Leitfähigkeit in verflüssigtem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, Am. Soc. 27, 196, in Pyridin: H., CALDWELL, Ph. Ch. 61, 231. Reagiert stark sauer (FRANCH., KL., R. 7, 354). Salzbildung mit  $\text{NH}_3$ : H., B. 40, 3805. — Liefert bei der Destillation  $\text{N}_2\text{O}$ , Methylalkohol, Dimethylnitramin (S. 85) und O,N-Dimethyl-isonitramin (S. 568) (FRANCH., UMBGROVE, R. 15, 211). Bei der Einw. von  $\text{KMnO}_4$ -Lösung entsteht  $\text{N}_2\text{O}$  (FRANCH., R. 13, 321). Mit Zink und Salzsäure entstehen Methylamin, wenig Hydrazin und Methylhydrazin (THIELE, C. MEYER, B. 29, 962). Bei der Behandlung mit Zinkstaub und verd. Essigsäure erfolgt Zerlegung in Stickstoff und Methylalkohol (FRANCH., R. 13, 316). Methylnitramin gibt, in essigsaurer Lösung mit Zink bei Gegenwart von aromatischen Aminen behandelt, Farbstoffe (FRANCH., R. 16, 227). Beim Behandeln der gekühlten wäßr. Lösung von Methylnitramin mit Natriumamalgam entstehen zunächst Methylamin und  $\text{NaNO}_2$ , dann entweicht Stickstoff (FRANCH., R. 13, 318). Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und wäßr. Alkohol entsteht Diazomethan, nachgewiesen durch Überführung von gleichzeitig anwesendem  $\beta$ -Naphthol in  $\beta$ -Naphtholmethyläther (THIELE, MEY.). Methylnitramin reagiert mit Kaliumnitrit der Hauptsache nach unter Bildung von Stickstoff, Methylalkohol und Kaliumnitrat (FRANCH., R. 16, 226). Methylnitramin wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert (THIELE, LACH.). Beim Erhitzen mit festem Kali entweicht  $\text{NH}_3$  und es entsteht Ameisensäure (VAN ERP, B. 29, 475). Methylnitramin wird durch 40%ige Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. allmählich unter Entwicklung von  $\text{N}_2\text{O}$  zersetzt (FRANCH., UMB., R. 17, 288). — Das Kaliumsalz des Methylnitramins liefert beim Kochen mit Methyljodid in Alkohol das Dimethylnitramin  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$  (FRANCH., KLOBBIE, R. 7, 355). Das Silbersalz gibt mit Methyljodid ebenfalls Dimethylnitramin, daneben aber O,N-Dimethyl-isonitramin (S. 568) (FRANCH., UMB., R. 15, 219). Methylnitramin wird von Diazomethan in Dimethylnitramin übergeführt (DEG., v. P.). Beim Erhitzen des Methylnitramins mit  $\beta$ -Naphthol entweicht fast aller Stickstoff, und es wird  $\beta$ -Naphtholmethyläther gebildet (FRANCH., UMB., R. 15, 215). Aus Methylnitramin und Phenylisocyanat entsteht N-Nitro-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff (SCHOLL, NYBERG, B. 39, 2491; SCH., HOLDERMANN, A. 345, 377).

$\text{KCH}_3\text{O}_2\text{N}$ . Feine Nadeln. F: 220° (UMBROVE, FRANCH., R. 15, 198). Explodiert heftig beim Erhitzen oder durch Schlag (FRANCH., KL., R. 8, 297). —  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{N})_2$ . Tiefblaue Nadeln (FRANCH., R. 13, 325). —  $\text{AgCH}_3\text{O}_2\text{N}$ . Blättchen (aus heißem Wasser) (FRANCH., R. 13, 321). —  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{N})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Schuppen. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 120°. 100 Tle. Wasser lösen bei 13,5° 2,12 Tle. wasserhaltigen Salzes und bei 21,3° fast das Doppelte (FRANCH., R. 13, 322). —  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{N})_2$  (bei 100°). Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (FRANCH., R. 13, 323). —  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{N})_2$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (FRANCH., R. 13, 324). —  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{N})_2$ . Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (LEY, KISSEL, B. 32, 1364). —  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{N})_2$ . Tiefpurpurfarben. Sehr leicht löslich in Wasser (FRANCH., R. 13, 324).

Dimethylnitramin, N-Nitro-dimethylamin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$  s. S. 85–86.



Verbindungen, die aus Methylnitramin gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

**O,N-Dimethyl-isonitramin**  $C_2H_5O_2N_2 = CH_3 \cdot N(N(:O) \cdot O \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot N \text{---} N \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Destillation von Methyl-

nitramin (FRANCHIMONT, UMBGROVE, *R.* 15, 213). Entsteht auch neben Dimethylnitramin  $(CH_3)_2N \cdot NO_2$  aus dem Silbersalze des Methylnitramins und Methyljodid (F., U.). — Flüssigkeit. *Kp*: 112°. *D*<sub>20</sub>: 1,079. — Wird von konz. Schwefelsäure lebhaft angegriffen. Beim Erhitzen mit wäBr. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 100° werden  $\frac{1}{5}$  des Stickstoffes frei, und es wird Methylalkohol gebildet. Erzeugt in einer essigsäuren Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin sofort eine Färbung (Unterschied vom Dimethylnitramin).

**N-Methyl-O-äthyl-isonitramin**  $C_3H_7O_2N_2 = CH_3 \cdot N(N(:O) \cdot O \cdot C_2H_5$  oder  $CH_3 \cdot N \text{---} N \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Methylnitramins und Äthyljodid, neben

einer Verbindung vom Schmelzpunkt 6° und Methyläthylnitramin  $(CH_3)(C_2H_5)N \cdot NO_2$  (UMBROVE, FRANCHIMONT, *R.* 16, 402). — Farblose Flüssigkeit. *Kp*<sub>16</sub>: 35°; *D*<sub>15</sub>: 1,044 (U., F., *R.* 16, 402). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge auf 100° im geschlossenen Rohr in Stickstoff, Äthylalkohol, Methylalkohol und Ameisensäure (die beiden letzten sind als Umwandlungsprodukte des primär gebildeten Formaldehyds anzusehen) (U., F., *R.* 16, 403). Wird von 40%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. sofort angegriffen und liefert dabei  $N_2O$ , aber kein Äthylen (F., U., *R.* 17, 291).

**Propyl-N-methyl-nitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (?). *B.* Aus Methylnitramin, alkohol. Kali und Propylbromid (FRANCHIMONT, VAN DISSEL, *R.* 13, 327, 328). — Flüssig. *Kp*: 208–210° (Zers.); *Kp*<sub>40</sub>: 115–116°. *D*<sub>15</sub>: 1,063.

**N-Methyl-O-[ $\beta,\gamma$ -dibrom-propyl]-isonitramin**  $C_4H_8O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot N(N(:O) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$  oder  $CH_3 \cdot N \text{---} N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus N-Methyl-O-allyl-iso-

nitramin (s. u.) und Brom in Gegenwart von  $CHCl_3$  entsteht ein Öl  $C_4H_8O_2N_2Br_2$  (*D*<sub>20</sub>: 1,934), aus dem sich beim Stehen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° ausscheiden (UMBROVE, FRANCHIMONT, *R.* 15, 209).

**[ $\beta,\gamma$ -Dibrom-propyl]-N-methyl-nitramin**  $C_4H_8O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$  (?). *B.* Aus Allyl-N-methyl-nitramin  $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$  (?) (s. u.) und Brom, beide gelöst in  $CHCl_3$  (UMBROVE, FRANCHIMONT, *R.* 15, 205). — Krystalle. *F*: 23°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

**Isopropyl-N-methyl-nitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$  (?). *B.* Aus Methylnitramin mit alkoh. Kali und Isopropylbromid (FRANCHIMONT, VAN DISSEL, *R.* 13, 327, 329). — *Kp*<sub>40</sub>: 60–61°.

**n-Octyl-N-methyl-nitramin**  $C_9H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$  (?). *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen von 31 g n-Octyljodid mit 10 g Methylnitramin, 10 g Kaliumhydroxyd und 30 g Methylalkohol auf 100° (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* 14, 241). — Flüssig. *Kp*<sub>17,5</sub>: 164,5°. *D*<sub>15</sub>: 0,965. — Wird von verd. Kalilauge bei 100° nicht angegriffen.

**N-Methyl-O-allyl-isonitramin**  $C_4H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot N(N(:O) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$  oder  $CH_3 \cdot N \text{---} N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . *B.* Aus Methylnitramin beim Kochen mit Allylbromid

und alkoh. Kali, neben Allyl-N-methyl-nitramin; man trennt durch fraktionierte Destillation im Vakuum, wobei das N-Methyl-O-allyl-isonitramin zuerst übergeht (UMBROVE, FRANCHIMONT, *R.* 15, 207). — Stark riechendes Öl. *Kp*<sub>18–20</sub>: 51–52°. *D*<sub>15</sub>: 1,047. Leicht flüchtig. — Beim Erhitzen mit wäBr. Kalilauge im geschlossenen Rohr wird Allylalkohol abgespalten. Konz. Schwefelsäure wirkt heftig ein.

**Allyl-N-methyl-nitramin**  $C_4H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$  (?). *B.* siehe im vorstehenden Artikel. — Flüssig. *Kp*<sub>18</sub>: 95–96°. *D*<sub>15</sub>: 1,1015. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform,  $CS_2$ , Benzol, Essigsäure und Petroläther (UMB., FRANCH., *R.* 15, 198). — Kaliumpermanganat liefert [ $\beta,\gamma$ -Dioxy-propyl]-N-methyl-nitramin (s. u.). Beim Erwärmen mit Kalilauge entstehen Kaliumnitrit und Methylamin. Ähnlich wirkt Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser ein (Silberspiegel). Konz. Schwefelsäure reagiert ruhig (UMB., FRANCH.).

**[ $\beta,\gamma$ -Dioxy-propyl]-N-methyl-nitramin**  $C_4H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (?). *B.* Man versetzt allmählich unter Abkühlen 5 g Allyl-N-methyl-nitramin (s. o.), verteilt in 30 g Wasser, mit einer 1%igen Lösung von 4,5 g  $KMnO_4$  (UMB., FRANCH., *R.* 15, 203). — Liefert ein bei 102° schmelzendes Dibenzoat  $C_4H_8O_4N_2 \cdot (O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ , das aus Äther in Nadeln krystallisiert.

**Benzyl-N-methyl-nitramin**  $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (?). B. Bei 5-stdg. Kochen von 22,5 g Benzylbromid mit 10 g Methylnitramin, 10 g Kaliumhydroxyd und 50 g Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN ERF, *R.* 14, 242). — Krystalle. F: 22,2°;  $K_{p15}$ : 174–175° (F., VAN E.).  $D_4^{20}$ : 1,1706 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n_D^{20}$ : 1,54621;  $n_D^{25}$ : 1,55150;  $n_D^{30}$ : 1,57750 (BR.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Kalilauge auf 150–160° Benzaldehyd, Kaliumbenzoat, Kaliumnitrit und Methylamin (F., VAN E.).

**[o-Nitro-benzyl]-N-methyl-nitramin**  $C_8H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  (?). B. Bei 2-tägigem Kochen von 10 g Methylnitramin mit 10 g Kaliumhydroxyd, 22,5 g o-Nitrobenzylchlorid und 30 g Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN ERF, *R.* 14, 245). — Gelbliche Nadeln aus (Alkohol + Äther). F: 87°.

## 2. Verbindungen $C_2H_5O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N_2O_2H$ .

1. **Äthylnitrosohydroxylamin** („Dinitroäthylsäure“)  $C_2H_5O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot OH$  bzw.  $C_2H_5 \cdot N \text{---} N \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] 80, 296. — B. Beim

Einleiten (zweckmäßig unter erhöhtem Druck) von Stickoxyd in eine äther. Zinkdiäthyl-Lösung scheidet sich eine Doppelverbindung  $Zn(C_2H_5O_2N_2)_2 + Zn(C_2H_5)_2$  in Krystallen ab, die durch Behandlung mit Wasser in Äthan und das basische Zinksalz  $C_2H_5 \cdot N_2O_2 \cdot Zn \cdot OH$  zerlegt wird; leitet man nun  $CO_2$  in die wäßr. Lösung dieses basischen Salzes, so wird Zinkcarbonat gefällt und in Lösung bleibt das Salz  $Zn(C_2H_5O_2N_2)_2$  (FRANKLAND, *A.* 99, 345). Man versetzt Zinkdiäthyl vorsichtig mit Natrium [zwecks Bildung von  $ZnNa(C_2H_5)_2$ ], gibt Benzol hinzu und leitet Stickoxyd ein; hört die Gasabsorption auf, so übergießt man das Produkt mit käuflichem Äther, gibt dann etwas Alkohol und zuletzt Wasser hinzu und leitet  $CO_2$  ein. Man filtriert, verdunstet das Filtrat zur Trockne, zieht das verbleibende Salzgemisch mit absol. Alkohol aus, welcher nur das Salz  $NaC_2H_5O_2N_2$  aufnimmt, verdunstet die Lösung zur Trockne, versetzt die wäßr. Lösung des Rückstandes mit  $CuSO_4$ , verdunstet dann im Vakuum und zieht aus dem Rückstande durch Alkohol das Kupfersalz  $Cu(C_2H_5O_2N_2)_2$  aus (FRANKLAND, GRAHAM, *Soc.* 37, 570). Eine Lösung des freien Äthylnitrosohydroxylamins erhält man durch Zers. des Zinksalzes mit verd. Schwefelsäure und Destillation der Flüssigkeit im Vakuum oder durch Zers. des Bariumsalzes mit Schwefelsäure (F., *A.* 99, 358). — Die Lösung riecht stechend, rötet blaues Lackmuspapier und zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temp. — Das Zinksalz gibt bei Behandlung mit Natriumamalgam Ammoniak und Äthylamin in äquivalenten Mengen (ZUCKSCHWERTD, *A.* 174, 302). Mit alkoh. Kali entstehen Äthylamin und salpetersaures Salz (ZORN, *B.* 15, 1008).

$NaC_2H_5O_2N_2$ . Schuppen. In Alkohol löslich (F.). —  $Cu(C_2H_5O_2N_2)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ . Purpurfarbene Prismen (F.). — Silbersalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzlich (F.). —  $AgC_2H_5O_2N_2 + AgNO_3$ . Krystallkörner. Schwer löslich in Wasser (F.). —  $Mg(C_2H_5O_2N_2)_2$  (bei 100°). Krystallkörner (F.). —  $Ca(C_2H_5O_2N_2)_2 + 3 H_2O$ . Nadeln. Verliert bei 100° 2  $H_2O$  (F.). —  $Ba(C_2H_5O_2N_2)_2$ . Amorph. Zerfließlich (F.). —  $Zn(C_2H_5O_2N_2)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich (F.).

2. **Nitraminoäthan. N-Nitro-äthylamin, Äthylnitramin**  $C_2H_5O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ . B. Man löst N-Äthyl-carbamidsäureäthylester in 5 Tln. absol. Salpetersäure, gießt in Wasser, neutralisiert mit Soda, äthert aus, leitet in die äther. Lösung  $NH_3$  ein, wäscht den erhaltenen Niederschlag des Ammoniumsalzes mit Äther und kocht ihn dann mit Alkohol aus (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 7, 356). Das Ammoniumsalz entsteht aus N.N'-Dinitro-N.N'-diäthyl-oxamid mit überschüssigem Ammoniakwasser; man zersetzt mit verd. Schwefelsäure (UMBROGROVE, *F.* 16, 388). — Farblose Flüssigkeit, sauer reagierend (U., F.). F: +6° (U., F.). Nicht flüchtig (U., F.).  $D^{15}$ : 1,1675 (U., F.). — Wird von 40%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. allmählich unter Entwicklung von  $N_2O$  und Äthylen zersetzt (F., U., *R.* 17, 289).

$LiC_2H_5O_2N_2$ . Enthält wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser. Zersetzt sich bei 247° bis 252°. Schwer löslich in absol. Alkohol (U., F.). —  $NaC_2H_5O_2N_2$ . Löslich in absol. Alkohol (U., F.). —  $KC_2H_5O_2N_2$ . Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem absol. Alkohol (U., F.). —  $Cu(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2 H_2O$  (?). Wenig beständig. Explodiert beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser (U., F.). —  $Ba(C_2H_5O_2N_2)_2$ . F: 228°. Explodiert bei höherer Temp. (U., F.). —  $Zn(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2 H_2O$ . Krystalle. Zersetzt sich bei 230° (U., F.). —  $Hg(C_2H_5O_2N_2)_2$ . Blätter oder Platten. Explosiv (U., F.). —  $Co(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2 H_2O$ . Gelbbraune Krystalle, die bei 50–60° unter Wasserverlust purpurfarben werden. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Erwärmen (U., F.).

**Methyläthylnitramin, N-Nitro-methyläthylamin**  $C_3H_7O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ , s. S. 130.

**Diäthylnitramin, N-Nitro-diäthylamin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NO_2$ , s. S. 130.

Verbindungen, die aus Äthylnitramin gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

**O-Methyl-N-äthyl-isonitramin**  $C_3H_7O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N:N(O) \cdot O \cdot CH_3$ , oder  $C_2H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} N \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz des Äthylnitramins und Methyljodid neben

wenig Methyläthylnitramin  $C_3H_7 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$  (UMBGEVE, FRANCHIMONT, R. 16, 398). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 36–38°;  $D_{20}^{25}$ : 1,0415 (U., F.). — Wird durch verd. Kalilauge bei 100° zersetzt unter Bildung von Methylalkohol, Stickstoff und anscheinend Acetaldehyd, der verharzt wird (U., F., R. 16, 399, 408). Wird durch 40%ige Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. sofort angegriffen und liefert dabei Äthylen neben  $N_2O$  (F., U., R. 17, 291).

**O,N-Diäthyl-isonitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N:N(O) \cdot O \cdot C_2H_5$ , oder  $C_2H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} N \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz des Äthylnitramins mit Äthyljodid (U.,

F., R. 16, 399). —  $Kp_{760}$ : 46–50°.  $D_{20}^{25}$ : 1,000. — Wird durch Kalilauge bei 100° zersetzt unter Bildung von Äthylalkohol, Stickstoff und anscheinend Acetaldehyd, der verharzt wird.

**N-Äthyl-O-propyl-isonitramin**  $C_5H_{13}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N:N(O) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , oder  $C_2H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Silberverbindung des Äthylnitramins mit

Propyljodid (UMBGEVE, FRANCHIMONT, R. 17, 281). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 65°.  $D_{20}^{25}$ : 0,9783.

**$\beta,\beta$ -Difluor- $\alpha$ -nitramino-äthan, N-Nitro- $[\beta,\beta$ -difluor-äthyl]-amin,  $[\beta,\beta$ -Difluor-äthyl]-nitramin**  $C_2H_4F_2N_2 = CHF_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ . B. Man trägt N- $[\beta,\beta$ -Difluor-äthyl]-urethan (S. 133) in Salpetersäure ein, gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, neutralisiert annähernd mit Soda, äthert aus, leitet in die äther. Lösung  $NH_3$  ein und zersetzt das ausgeschiedene Ammoniumsalz des Difluoräthylnitramins durch längere Behandlung mit kochendem Alkohol (SWARTS, Bull. Acad. roy. Belgique 1904, 782; C. 1904 II, 944). — Krystalle. F: 22,4°.  $Kp_{15}$ : 111–112°. Ziemlich löslich in Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,36 \times 10^{-2}$ . —  $NH_4C_2H_4O_2N_2F_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in Wasser. —  $NaC_2H_4O_2N_2F_2$ . Nadeln (aus Essigester + Äther). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

### 3. Verbindungen $C_3H_7O_2N_2 = C_3H_7 \cdot N_2O_2H$ .

1. **1-Nitramino-propan,  $\alpha$ -Nitramino-propan, N-Nitro-propylamin, Propylnitramin**  $C_3H_7O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ . B. Man leitet trocknes Ammoniak in eine äther. Lösung von N-Nitro-N-propyl-carbamidsäure-methylester (S. 146), übergießt das gebildete Ammoniumsalz des Propylnitramins mit verd. Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$ , 10 Vol. Wasser) und schüttelt mit Äther aus (THOMAS, R. 9, 73, 75). Gut gepulvertes N,N'-Dinitro-N,N'-dipropyl-oxamid wird in eine starke wäbr. Lösung von  $NH_3$  eingetragen und das entstandene Ammoniumsalz durch Schwefelsäure zerlegt (UMBGEVE, FRANCHIMONT, R. 17, 272). — Farblose Flüssigkeit; reagiert in wäbr. Lösung sauer (TH.). Erstarrt im Kältemisch und schmilzt bei –23° bis –21° (TH.), –21° (U., F.).  $Kp_{760}$ : 128–129° (TH.).  $D_{20}^{25}$ : 1,1046 (U., F.), 1,102 (TH.). Wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (TH.). — Das Silbersalz liefert bei Einw. von Benzoylchlorid Stickoxydul, Benzoesäurepropylester und Silberchlorid (TH.). Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz in Gegenwart von trockenem Äther entsteht ein Gemisch, welches Äthylpropylnitramin  $C_3H_7 \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$ , Äthylpropylisonitramin  $(C_2H_5 \cdot N:N(O) \cdot O \cdot C_2H_5$ , oder  $C_2H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} N \cdot O \cdot C_2H_5)$  und wahr-

scheinlich ein drittes Isomeres enthält, das sich bald in Wasser, Stickstoff und anscheinend Acetaldehyd und Propionaldehyd zersetzt (U., F.). —  $KC_3H_7O_2N_2$ . Schuppen (TH.). —  $AgC_3H_7O_2N_2$ . Nadeln (aus Wasser) (TH.).

**Äthylpropylnitramin, N-Nitro-äthylpropylamin**  $C_5H_{13}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$ , s. S. 146.

**N-Äthyl-O-propyl-isonitramin**  $C_5H_{13}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N:N(O) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , oder  $C_2H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , s. o.

Verbindungen, die aus Propylnitramin gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

**Propyl-N-propyl-nitramin, Dipropylnitramin**  $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO_2$  (?). *B.* Aus dem Silbersalz des Propylnitramins und Propyljodid (THOMAS, R. 9, 79). — Flüssig.  $Kp_{10}$ : 76–79° (T.). — Wird durch Kochen mit verd. Kalilauge kaum angegriffen (VAN ERP, R. 14, 51).

**Bensyl-N-propyl-nitramin**  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (?). *B.* Aus dem Kaliumsalz des Propylnitramins und Benzylchlorid (THOMAS, R. 9, 81). — F: 8–10°.  $Kp_{40}$ : 200–205°.

**2. 2-Nitramino-propan,  $\beta$ -Nitramino-propan, N-Nitro-isopropylamin, Isopropylnitramin**  $C_5H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot NO_2$ . *B.* Man leitet trocknes Ammoniak in eine äther. Lösung von N-Nitro-N-isopropyl-carbamidsäuremethylester (S. 156) und zersetzt das erhaltene Ammoniumsalz des Isopropylnitramins mit verd. Schwefelsäure (THOMAS, R. 9, 73, 77). — Erstarrt im Kältegemisch zu feinen Nadeln, die bei –4° schmelzen.  $Kp_{10}$ : 90–91°.  $D_{20}^{25}$ : 1,098. —  $KC_2H_7O_2N_2$ . Nadeln. —  $AgC_2H_7O_2N_2$ . Tafeln.

**Propylisopropylnitramin, N-Nitro-propylisopropylamin**  $C_8H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2$  s. S. 156.

**Isopropyl-N-isopropyl-nitramin, Diisopropylnitramin**  $C_6H_{14}O_2N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot NO_2$  (?). *B.* Aus dem Silbersalz des Isopropylnitramins und Isopropyljodid in Gegenwart von Äther (THOMAS, R. 9, 82). — Flüssig.  $Kp_{10}$ : 55–57°.

#### 4. Verbindungen $C_4H_{10}O_2N_2 = C_4H_9 \cdot N_2O_2H$ .

**1. 1-Nitramino-butan,  $\alpha$ -Nitramino-butan, N-Nitro-butylamin, Butylnitramin**  $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ . *B.* Das Ammoniumsalz fällt beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von N-Nitro-N-butyl-carbamidsäure-methyl- oder -äthylester in absol. Äther aus; man zerlegt das Salz durch 5%ige Schwefelsäure (VAN ERP, R. 14, 26). — Flüssigkeit, deren Lösung sauer reagiert (VAN E.). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei –0,5° bis +0,5° (VAN E.).  $D_{20}^{25}$ : 1,0665 (VAN E.);  $D_4^{20}$ : 1,0579 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 388). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (VAN E.).  $n_D^{20}$ : 1,45680;  $n_D^{25}$ : 1,46039;  $n_D^{30}$ : 1,47665 (B.). —  $KC_4H_9O_2N_2$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (VAN E.). —  $AgC_4H_9O_2N_2$ . Mikroskopische Prismen (aus heißem Wasser) (VAN E.). —  $Ba(C_4H_9O_2N_2)_2$ . Blättchen (aus heißem Wasser) (VAN E.).

**Methylbutylnitramin, N-Nitro-methylbutylamin**  $C_5H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$  s. S. 158–159.

**O-Methyl-N-butyl-isonitramin**  $C_5H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(:O) \cdot O \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \end{smallmatrix} \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Butylnitramins mit

Methyljodid (VAN ERP, R. 14, 30). — Flüssig.  $Kp_{25}$ : 75–88°.

**2. 2-Nitramino-butan,  $\beta$ -Nitramino-butan, N-Nitro-sek.-butylamin, sek. Butylnitramin**  $C_5H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot NO_2$ . *B.* Das Ammoniumsalz fällt beim Einleiten von  $NH_3$  in eine äther. Lösung von N-Nitro-N-sek.-butyl-carbamidsäure-methylester oder -äthylester aus; es wird mit verd. Schwefelsäure zersetzt (VAN E., R. 14, 31). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei –34,5° bis –33° (VAN E.).  $D_{20}^{25}$ : 1,066 (VAN E.);  $D_4^{20}$ : 1,0566 (BRÜHL, Ph. Ch. 22, 388). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (VAN E.).  $n_D^{20}$ : 1,45457;  $n_D^{25}$ : 1,45810;  $n_D^{30}$ : 1,47395 (B.). —  $KC_4H_9O_2N_2$ . Hygroskopisches Öl (VAN E.). —  $AgC_4H_9O_2N_2$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (VAN E.). —  $Ba(C_4H_9O_2N_2)_2$ . Nadeln (aus Alkohol) (VAN E.).

**3. 1-Nitramino-methylpropan,  $\alpha$ -Nitramino- $\beta$ -methyl-propan, N-Nitro-isobutylamin, Isobutylnitramin**  $C_5H_{11}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ . *B.* Das Ammoniumsalz fällt beim Einleiten von  $NH_3$  in eine äther. Lösung von N-Nitro-N-isobutyl-carbamidsäuremethylester oder -äthylester aus; man zersetzt es mit verd. Schwefelsäure (VAN ERP, R. 14, 32). — Krystallinisch. F: 32,2°.  $D_{20}^{25}$ : 1,142. —  $KC_4H_9O_2N_2 + H_2O$ . Zerfließliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $AgC_4H_9O_2N_2$ . Niederschlag.

Verbindungen, die aus Isobutylnitramin gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

**Methyl-N-isobutyl-nitramin**  $C_5H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$  (?). *B.* Aus dem Kaliumsalz des Isobutylnitramins mit Methyljodid und Methylalkohol (VAN ERP, *R.* 14, 34). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $+22,4^\circ$  (VAN E.).  $Kp_{17}$ :  $104-104,2^\circ$  (VAN E.).  $D_4^{20}$ : 1,0211 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).  $n_D^{25}$ : 1,45258;  $n_D^{35}$ : 1,45607;  $n_D^{45}$ : 1,47228 (B.).

**O-Methyl-N-isobutyl-isonitramin**  $C_5H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N \cdot N(O) \cdot O \cdot CH_3$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N \cdot N \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Isobutylnitramins mit Methyljodid und Äther bei  $100^\circ$  (VAN ERP, *R.* 14, 35). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig.  $Kp_{17}$ :  $63-66^\circ$ .

**5. N-Nitro-isoamylamin, Isoamylnitramin**  $C_5H_{12}O_2N_2 = C_5H_{11} \cdot NH \cdot NO_2$ . *B.* Das Silbersalz entsteht aus Isoamylchloramin und  $AgNO_2$  in Gegenwart von Alkohol (BERG, *A. ch.* [7] 3, 357). —  $AgC_5H_{11}O_2N_2$ . Blättchen (aus heißem Wasser).

**6. 1-Nitramino-hexan,  $\alpha$ -Nitramino-hexan, N-Nitro-n-hexylamin, n-Hexylnitramin**  $C_6H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ . *B.* Man leitet in eine ätherische Lösung von N-Nitro-N-n-hexyl-urethan  $NH_3$  ein und zerlegt das entstandene Ammoniumsalz mit verd. Schwefelsäure (VAN ERP, *R.* 14, 41). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei  $5,5-6,5^\circ$  (VAN E.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (VAN E.).  $D_4^{18}$ : 1,014 (VAN E.).  $D_4^{25}$ : 1,0037 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390). Sehr wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (VAN E.).  $n_D^{25}$ : 1,45610;  $n_D^{35}$ : 1,45931;  $n_D^{45}$ : 1,47410 (B.). — Bei 5-stdg. Kochen mit 5 Tln. 2%iger Schwefelsäure entstehen Hexen-(1), Hexanol-(1), Hexanol-(2) (?) und ein bei  $218-221^\circ$  siedender Hexyläther  $(C_6H_{13})_2O$  (VAN E.). Wird durch Kochen mit 10%iger Kalilauge nicht verändert (VAN E.). —  $NH_4C_6H_{13}O_2N_2$ . Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser (VAN E.). —  $KC_6H_{13}O_2N_2$ . Nadeln (VAN E.). —  $AgC_6H_{13}O_2N_2$ . Niederschlag (VAN E.).

### b) Verbindung $C_nH_{2n}O_2N_2$ .

**Pinakolinnitrimin**  $C_6H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot NO_2$  oder  $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot O \cdot N : O$  bzw. in den Salzen  $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot N \cdot O \cdot Me$  s. Bd. I, S. 695.

**Pinakolinnitrimin-O-methyläther**  $C_7H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot N \cdot O \cdot CH_3$ .

*B.* Aus dem Silbersalz des Pinakolinnitrimins in Äther mit Methyljodid in der Kälte (SCHOLL, *A.* 338, 32). — Öl, das beim Erhitzen verpufft. — Wird von Permanganat und Soda sofort oxydiert.

**Pinakolinnitrimin-O-äthyläther**  $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot N \cdot O \cdot C_2H_5$ .

*B.* Aus dem Silbersalz des Pinakolinnitrimins in Äther mit Äthyljodid (SCHOLL, *A.* 338, 33). — Gelbliches Öl.

## B. Verbindungen, welche zweimal die Gruppe $N_2O, H$ enthalten.

### Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_4N_4$ .

**1. 1.2-Dinitramino-athan,  $\alpha, \beta$ -Dinitramino-athan, N.N'-Dinitro-äthylendiamin, Äthylendinitramin**  $C_2H_6O_4N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ . *B.*

Beim Kochen von 1 Tl. N.N'-Dinitro-äthylenharnstoff  $\begin{matrix} CH_3 \cdot N(NO_2) \\ CH_3 \cdot N(NO_2) \end{matrix} > CO$  (Syst. No. 3557) mit 25 Tln. Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 7, 17, 244). Eine unbeständige Verbindung mit Ammoniak entsteht neben Carbamidsäuremethylester beim Lösen von 10 g N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbomethoxy-äthylendiamin (S. 257) in 20 g Ammoniak (bei  $0^\circ$  gesättigt); man zersetzt sie mit Essigsäure (F., K., *R.* 7, 343). — Nadeln. *F.*:  $174-176^\circ$  (Zera.) (F.,

K., R. 7, 17, 344). Sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol (F., K., R. 7, 244, 345). Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert (F., K., R. 7, 246). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen  $N_2O$ , Aldehyd und Glykol (F., K., R. 7, 246). Beim Kochen mit sehr konz. Kalilauge entweicht Stickstoff (F., K., R. 7, 246). Die wäbr. Lösung des Kaliumsalzes wird durch wenig  $CuSO_4$  grün, durch viel  $CuSO_4$  blau gefärbt (charakteristisch) (F., K., R. 7, 245). —  $K_2C_2H_4O_4N_4$ . Nadeln (aus Alkohol) (F., K., R. 7, 244). —  $Ag_2C_2H_4O_4N_4$ . Pulveriger Niederschlag (F., K., R. 7, 244).

Verbindungen, die aus Äthylendinitramin gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

**Methyl-äthylendinitramin**  $C_3H_8O_4N_4 = HO_2N_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_2O_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht neben Dimethyl-äthylendinitramin (s. u.), bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylendinitramin mit Kalilauge, Alkohol und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf  $70^\circ$ . Man destilliert den größeren Teil des Alkohols ab; beim Erkalten kristallisiert zunächst Dimethyl-äthylendinitramin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 347). — F:  $121 - 122^\circ$ . In Wasser leichter, in Äther und Chloroform schwerer löslich als Dimethyl-äthylendinitramin.

**Dimethyl-äthylendinitramin**  $C_4H_{10}O_4N_4 = CH_3 \cdot O_2N_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_2O_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylendinitramin beim Erwärmen mit Kalilauge, Alkohol und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methyljodid, neben Methyläthylendinitramin (s. o.) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 346). — Schuppen (aus Wasser). F:  $137^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser.

**2. 1.3-Dinitramino-propan,  $\alpha,\gamma$ -Dinitramino-propan, N.N'-Dinitro-trimethylendiamin, Trimethylendinitramin**  $C_3H_8O_4N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ . B. Die Verbindung mit Ammoniak entsteht neben Carbamidsäuremethylester beim Lösen von 1 Tl. N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbomethoxy-trimethylendiamin (S. 263) in 2 Tln. wäbr. Ammoniak (bei  $0^\circ$  gesättigt); man zersetzt sie durch Kochen mit absol. Alkohol (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 349). — Prismen (aus Wasser). F:  $67^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Chloroform. Reagiert stark sauer. — Entwickelt beim Kochen mit 2%iger Schwefelsäure 2 Mol.-Gew.  $N_2O$ .

**3. 1.4-Dinitramino-butan,  $\alpha,\delta$ -Dinitramino-butan, N.N'-Dinitro-tetramethylendiamin, Tetramethylendinitramin**  $C_4H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ . B. Aus N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbomethoxy-tetramethylendiamin (S. 265) und 2 Tln. bei  $0^\circ$  gesättigtem wäbr. Ammoniak; man verjagt das überschüssige  $NH_3$  und säuert dann mit Essigsäure an (DEKKERS, R. 9, 97). — Krystalle (aus Wasser). F:  $163^\circ$ . Ziemlich löslich in heißem Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in  $N_2O$ , Butadien-(1,3), Tetramethylenglykol und Tetramethylenoxyd (?).

**4. 1.5-Dinitramino-pentan,  $\alpha,\epsilon$ -Dinitramino-pentan, N.N'-Dinitro-pentamethylendiamin, Pentamethylendinitramin**  $C_5H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ . B. Die Verbindung mit Ammoniak entsteht beim Auflösen von 1 Tl. N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbomethoxy-pentamethylendiamin (S. 268) in 2 Tln. wäbr. Ammoniak (bei  $0^\circ$  gesättigt); man zersetzt sie durch Kochen mit absol. Alkohol (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 352). — Tafeln (aus Chloroform). F:  $59 - 60^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, reichlich in Äther, schwer in Chloroform. — Entwickelt beim Kochen mit 2%iger Schwefelsäure 2 Mol.-Gew.  $N_2O$ .

## C. Verbindungen, welche außer der Gruppe $N_2O_2H$ Hydroxyle enthalten.

### 1. $N_2O_2H$ -Derivat einer Monoxy-Verbindung.

**$N_2O_2H$ -Derivat des Äthanols**  $C_2H_6O = C_2H_5 \cdot OH$ .

**2-Nitramino-äthanol-(1),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -nitramino-äthan,  $\beta$ -Nitramino-äthylalkohol, [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-nitramin**  $C_2H_6O_2N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ . B. Aus 3-Nitro-2-oxo-

oxazoltetrahydrid  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N} \cdot \text{NO}_2 \end{array} \text{CO}$  durch Kochen mit Wasser (FRANCHIMONT, LUBLIN, *R.* 21, 50). — Dicker farbloser Sirup. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. — Wird durch Kochen mit 5%iger Schwefelsäure unter  $\text{N}_2\text{O}$ -Entwicklung zersetzt. —  $\text{AgC}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2$ . Farblose oder schwach graue Plättchen. Detoniert beim Erhitzen. —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2)_2$ . Weiße Nadeln. Explosiv. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

## 2. $\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ -Derivat einer Trioxy-Verbindung.

$\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ -Derivat des Methylol-propandiols-(1.3)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3 = (\text{HO} \cdot \text{CH}_2)_3\text{CH}$ .

2-[Nitrosohydroxylamino]-methylol-propandiol-(1.3),  $\alpha\gamma$ -Dioxy- $\beta$ -[nitrosohydroxylamino]- $\beta$ -oxymethyl-propan, [Trioxy-tert.-butyl]-nitrosohydroxylamin, „Nitroso-isobutylglyceryl- $\beta$ -hydroxylamin“  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = (\text{HO} \cdot \text{CH}_2)_3\text{C} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus N-[Trioxy-tert.-butyl]-hydroxylamin (*S.* 541),  $\text{NaNO}_2$  und Salzsäure unter guter Kühlung (PILORY, RUFF, *B.* 30, 1660). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 147° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol und warmem Äthylalkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther. Starke Säure. — Reduziert FEHLINGSche Lösung auch beim Kochen nicht. Zeigt nicht die LIEBERMANNsche Reaktion. —  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2)_2$ . Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei etwa 195°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Methyläther  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2 = (\text{HO} \cdot \text{CH}_2)_3\text{C} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Man neutralisiert die wäBr. Lösung des [Trioxy-tert.-butyl]-nitrosohydroxylamins mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , fügt berechnete Mengen  $\text{AgNO}_3$  und Methyljodid hinzu und schüttelt (*P., R., B.* 30, 1661). — Stäbchen (aus Alkohol). *F.*: 158–160°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer in Äther.

## D. Verbindung, welche außer der Gruppe $\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ Oxosauerstoff enthält.

$\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ -Derivat des 2.6-Dimethyl-heptanons-(4)  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

2.6-Bis-[nitrosohydroxylamino]-2.6-dimethyl-heptanon-(4),  $\delta$ -Oxo- $\beta$ , $\zeta$ -bis-[nitrosohydroxylamino]- $\beta$ , $\zeta$ -dimethyl-heptan, „Triacetondinitrosodihydroxylamin“  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4 = \text{HO} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus salzsaurem „Triacetondihydroxylamin“ (*S.* 542) und  $\text{NaNO}_2$  (HARRIES, LEHMANN, *B.* 30, 2732). — Blättrige Krystalle, die zu einem grünen Öl schmelzen und sich leicht zersetzen. — Reduziert FEHLINGSche Lösung nicht und zeigt auch nicht die LIEBERMANNsche Reaktion.

## E. Verbindungen, welche außer der Gruppe $\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ Carboxyle enthalten.

### 1. $\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ -Derivate der Monocarbonsäuren.

1.  $\text{N}_2\text{O}_5\text{H}$ -Derivate der Äthansäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

1. [Nitrosohydroxylamino]-äthansäure, [Nitrosohydroxylamino]-methancarbonsäure, [Nitrosohydroxylamino]-essigsäure, Isonitraminoessigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Verseifen von rohem  $\alpha$ -Isonitramino-acetessigsäureäthylester (*S.* 577) mit Natronlauge; zur Reinigung wird das Bleisalz dargestellt (*W. TRAUBE, B.* 28, 1791). Aus Hydroxylaminoessigsäure (*S.* 542) durch Natriumnitrit und Essigsäure (*T., B.* 28, 2300). — Nur in Lösungen beständig (*T., B.* 28, 1792). — Bei der

Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge entsteht Hydrazin (T., B. 28, 1792). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehen Ammoniak und Aminoessigsäure (T., B. 28, 1793). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Diazoessigsäure (T., B. 29, 668). Mit Natriumamalgam + Schwefelsäure entsteht Hydrazinoessigsäure (T., Hoffa, B. 29, 2729). Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich Hydroxylaminoessigsäure (T., B. 28, 2300). —  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2$ . Blättchen. F: 166—168° (Zers.) (T., B. 28, 1792). —  $\text{CaC}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Schwer löslich in Wasser und Essigsäure. Verpufft beim Erhitzen (T., B. 28, 2791).

Verbindungen, die aus Isonitraminoessigsäure gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

**Methyläther-isonitraminoessigsäure**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus dem zugehörigen Methylester (s. u.) durch Alkalien oder verd. Säuren (W. TRAUBE, SIELAFF, A. 300, 130). — Sirup. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Durch Reduktion entsteht glatt Hydrazinoessigsäure. —  $\text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

**Methyläther-isonitraminoessigsäure-methylester**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ . B. Aus isonitraminoessigsäurem Silber durch Methyljodid neben einem gelben, öligen, wohl isomeren Ester (W. TRAUBE, SIELAFF, A. 300, 129). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 35°. Leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Alkalien oder verd. Säuren in die freie Methyläther-isonitraminoessigsäure verwandelt. Gibt mit Ammoniak das Amid (s. u.).

**Methyläther-isonitraminoessigsäure-amid**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus dem Methylester der Methyläther-isonitraminoessigsäure durch konz. alkoh. Ammoniak (W. TRAUBE, SIELAFF, A. 300, 130). — Farblose Krystalle. F: 142°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin.

**Äthyläther-isonitraminoessigsäure**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Den nicht krystallisierenden Äthylester erhält man aus isonitraminoessigsäurem Silber und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ; daraus durch Verseifen mit Kalilauge die Säure (W. TRAUBE, SIELAFF, A. 300, 131). —  $\text{KC}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$ . Löslich in Alkohol und Wasser.

**Benzyläther-isonitraminoessigsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus isonitraminoessigsäurem Natrium mit Benzylchlorid (W. TRAUBE, SIELAFF, A. 300, 132). — Krystalle. F: 135°.

2. **Nitraminodithansäure, Nitramino-methancarbonsäure, Nitraminoessigsäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Ammoniumsalz des Äthylesters entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Lösung von N-Nitro-N-carbäthoxyaminoessigsäure-äthylester  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (dargestellt durch Eintragen von 1 Tl. Carbäthoxyaminoessigsäureäthylester (S. 361) in 5 Tle. gut gekühlte 100%ige Salpetersäure) in absol. Äther; man zersetzt das Ammoniumsalz mit verd. Schwefelsäure und verseift den Ester durch methylalkoholische Kalilauge unter Kühlung (HANTZSCH, METCALF, B. 29, 1683). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 103—104° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Aceton. — Zerfällt beim Erhitzen bis auf 125° in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , Methylalkohol usw. Natron und Baryt spalten  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  ab. Wird durch  $\text{FeCl}_3$  rot gefärbt. —  $\text{CuC}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2$ . Krystallinisch. Verpufft beim Erhitzen.

**Nitraminoessigsäureäthylester**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. siehe bei Nitraminoessigsäure. — Krystalle (aus Äther). F: 24—25° (HANTZSCH, METCALF, B. 29, 1683). Leicht löslich in allen organischen Flüssigkeiten, außer in Ligroin. —  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$ . Sehr hygroskopisch. F: ca. 60° (Zers.). Löslich in Alkohol. Verliert leicht Ammoniak.

**Nitraminoessigsäureamid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Bei längerem Kochen von 1 Tl. Nitro-hydantoin  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}_2) \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$  (Syst. No. 3587) mit 25 Tln. Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 7, 238). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Reagiert sauer. Bräunt sich bei 120—130°. Unlöslich in Äther. — Entwickelt mit kalter konz. Schwefelsäure 1 Mol.-Gew.  $\text{N}_2\text{O}$ , mit absol.  $\text{HNO}_3$  2 Mol.-Gew.  $\text{N}_2\text{O}$ . Bei langem Kochen mit Wasser und dann mit Kalkmilch entsteht Glykolsäure.

**N-[Nitraminoacetyl]-aminoessigsäure, Nitraminoacetyl-glycin**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus N-Nitro-glycinanhydrid  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  und  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}$  und



methylalkoholischem Kali (DONK, *R.* **26**, 210). — Farblose Krystalle. Schmilzt bei 153° unter Gasentwicklung.

## 2. $N_2O_2H$ -Derivate der Propansäure $C_3H_6O_2 = C_2H_5 \cdot CO_2H$ .

1. *2-[Nitrosohydroxylamino]-propansäure,  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-äthan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-propionsäure,  $\alpha$ -Isonitramino-propionsäure*  $C_3H_6O_4N_2 = HO \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einleiten von NO in die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoh. Lösung von Methylacetessigester und Verseifen der ausgeschiedenen Natriumverbindung des  $\alpha$ -Isonitramino-methylacetessigesters durch Alkalilauge (W. TRAUBE, *B.* **28**, 1793). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam unter 0° entsteht  $\alpha$ -Hydrazino-propionsäure (W. T., LONGINESCU, *B.* **29**, 672). —  $PbC_3H_4O_4N_2$ . Niederschlag. Unlöslich in Essigsäure.

Verbindungen, die aus  $\alpha$ -Isonitramino-propionsäure gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

*Methyläther- $\alpha$ -isonitramino-propionsäure*  $C_4H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot N_2O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem durch Methylierung von  $\alpha$ -Isonitramino-propionsäure erhaltenen öligen Ester durch Verseifung (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 132). —  $NaC_4H_7O_4N_2$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

*Methyläther- $\alpha$ -isonitramino-propionsäureamid*  $C_4H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot N_2O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem durch Methylierung von  $\alpha$ -Isonitramino-propionsäure erhaltenen öligen Ester durch konz. Ammoniak (W. T., S., *A.* **300**, 132). — F: 150°.

2. *3-Nitramino-propionsäure,  $\beta$ -Nitramino-äthan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Nitramino-propionsäure*  $C_3H_6O_4N_2 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifung ihres Amids (s. u.) mittels wäbr. Natronlauge (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **26**, 220). — Nadeln (aus Äther). F: 73°. Leicht löslich in Äther. —  $Ag_2C_3H_4O_4N_2$ . Nadeln (aus siedendem Wasser). —  $BaC_3H_4O_4N_2 + H_2O$ . Krystalle (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

*$\beta$ -Nitramino-propionsäure-amid*  $C_3H_7O_3N_3 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Nitrohydrouracil  $O_2N \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO$  durch Kochen mit Wasser (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **26**, 220). — Farblose Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser.

## 3. $N_2O_2H$ -Derivate der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$ .

1.  *$N_2O_2H$ -Derivat der Butansäure*  $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

*2-[Nitrosohydroxylamino]-butansäure-(1),  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-buttersäure,  $\alpha$ -Isonitramino-buttersäure*  $C_4H_8O_4N_2 = HO \cdot N(NO) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einleiten von NO in die mit Kaliumäthylat versetzte alkoh. Lösung von Äthylacetessigester und Verseifen des gebildeten  $\alpha$ -Isonitramino-äthylacetessigesters (W. TRAUBE, *B.* **28**, 1793). — Nur in Lösung beständig (T.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht  $\alpha$ -Hydrazino-buttersäure (W. T., LONGINESCU, *B.* **29**, 674). —  $BaC_4H_6O_4N_2$ . Krystallkrusten. Schwer löslich in Wasser (T.). —  $PbC_4H_6O_4N_2$ . Nadelchen. Verpufft beim Erhitzen (T.).

Verbindungen, die aus  $\alpha$ -Isonitramino-buttersäure gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

*Methyläther- $\alpha$ -isonitramino-buttersäure*  $C_5H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot N_2O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem bei der Methylierung der  $\alpha$ -Isonitramino-buttersäure gewonnenen Ester durch Verseifung (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 133). —  $NaC_5H_9O_4N_2$ . Oktaederähnliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

*Methyläther- $\alpha$ -isonitramino-buttersäureamid*  $C_5H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot N_2O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem durch Methylieren von  $\alpha$ -Isonitramino-buttersäure gewonnenen Ester mit Ammoniak (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 132). — Krystalle (aus Wasser). F: 126°.

2.  *$N_2O_2H$ -Derivat der Methylpropansäure*  $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$ .

*2-[Nitrosohydroxylamino]-methylpropansäure,  $\beta$ -[Nitrosohydroxylamino]-propan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-isobuttersäure,  $\alpha$ -Isonitramino-isobuttersäure*  $C_4H_8O_4N_2 = HO \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure

durch Zers. der N.N'-Dinitroso- $\alpha$ . $\alpha'$ -hydrazoisobuttersäure beim Übergießen mit Alkalien, Natriumphosphat oder -borat (GOMBERG, A. 300, 69). Durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure auf  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure (G., A. 300, 76). — *Darst.* Man zerlegt die N.N'-Dinitroso- $\alpha$ . $\alpha'$ -hydrazoisobuttersäure mit Bleiacetat in verd. essigsaurer Lösung bei 0° und zersetzt das trockne Bleisalz mit H<sub>2</sub>S in äther. Lösung (G., A. 300, 69). — Durchsichtige Krystalle (aus Äther + Ligroin). Rhombisch (ZIRNGIEBL, A. 300, 72). F: 94–95°. — In trockenem Zustande längere Zeit beständig; in den meisten Lösungsmitteln sehr veränderlich. Gegen Alkalien viel beständiger als gegen Säuren. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure. — NH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. — K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Krystallinischer Niederschlag. — Ag<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Krystallinisch. — PbC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Durchsichtige Prismen.

#### 4. N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H-Derivat der Pentansäure C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.

2-[Nitrosohydroxylamino]-pentansäure-(1),  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-n-valeriansäure,  $\alpha$ -Isonitramino-n-valeriansäure C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = HO·N(NO)·CH(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. B. Aus Propylacetessigester durch Behandlung mit NO in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat und nachfolgende Verseifung (W. TRAUBE, B. 28, 1794). Aus  $\alpha$ -Hydroxylamino-n-valeriansäure mit NaNO<sub>2</sub> und Essigsäure (T., B. 28, 2301). — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht  $\alpha$ -Hydroxylamino-n-valeriansäure. — BaC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Krystallinisch. — PbC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.

## 2. N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H-Derivat einer Oxo-carbonsäure.

#### N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H-Derivat der Butanon-(3)-säure-(1) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.

Äthylester der 2-[Nitrosohydroxylamino]-butanon-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Oxo- $\alpha$ -[nitrosohydroxylamino]-propan- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester,  $\alpha$ -[Nitrosohydroxylamino]-acetessigsäure-äthylester,  $\alpha$ -Isonitramino-acetessigsäure-äthylester C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CO·CH[N(NO)·OH]·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Man sättigt die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoh. Lösung von Acetessigester nahezu mit NO, versetzt dann wiederum mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und sättigt mit NO; es scheidet sich die Dinatriumverbindung aus (W. TRAUBE, B. 27, 1507; 28, 1789). — Gibt beim Verseifen mit Natronlauge  $\alpha$ -Isonitramino-essigsäure. Die Dinatriumverbindung zerfällt durch CO<sub>2</sub>, wie auch durch Mineralsäuren in Stickstoff, Isonitrosoacetessigester, Oxalsäure und Essigsäure. Liefert mit Phenylhydrazin und Essigsäure in der Kälte das Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Oxy-acetessigesters CH<sub>3</sub>·C(:N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH(OH)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Syst. No. 2055), beim Erhitzen 3-Methyl-1-phenyl-4-benzolazopyrazolon-(5) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N:N·CH—C·CH<sub>3</sub> (Syst. No. 3588). — Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen.

## XV. Triazene.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot N:N \cdot NH_2$ .)

**Methyltriazen**  $CH_5\dot{N}_3 = CH_3 \cdot N:N \cdot NH_2$ .

**Dimethyltriazen, Diazoaminomethan**  $C_2H_5N_3 = CH_3 \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch Zers. des Reaktionsproduktes aus Methylazid und Methylmagnesiumjodid mit ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung; die Isolierung geschieht durch Überführung in die Cuproverbindung und deren Zerlegung mit Diazoaminobenzol (DIMROTH. B. 39, 3906). — Farblose, etwas schwer bewegliche Flüssigkeit von alkaloidähnlichem Geruch. Erstarrt zu Krystallen vom Schmelzpunkt  $-12^\circ$ . Siedet bei  $92^\circ$  unter beginnender Zers.; unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. Sehr leicht flüchtig mit Ätherdämpfen. Mit allen Lösungsmitteln, auch mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Explodiert in der Flamme unter scharfem Knall. — Zersetzt sich an der Luft nach kurzer Zeit unter Bildung von Methylamin. Wird von den schwächsten Säuren unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Mit Salzsäure entstehen Chlormethan, salzsaures Methylamin und Stickstoff. Auch fein verteiltes Platin bewirkt Zers. der wäßr. Lösung unter Entwicklung von Stickstoff. Gibt mit Phenylisocyanat ein Harnstoffderivat. — Wirkt auf der Zunge ätzend und blasenziehend. Das Einatmen der Dämpfe bewirkt Kopfschmerz und Übelkeit. Die verd. wäßr. Lösung besitzt süßen Geschmack. —  $Cu(C_2H_5N_3)_2$ . B. Aus Dimethyltriazen und ammoniakalischer Cuprochlorid-Lösung. Gelbe Prismen (aus Äther). F:  $185-186^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch verd. Schwefelsäure schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt. —  $AgC_2H_5N_3$ . Nadeln (aus Chloroform beim Verdunsten oder aus Chloroform + Ligroin). Zersetzt sich oberhalb  $150^\circ$  unter Schwärzung, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. Wird am Licht grau.

## XVI. Nitrosohydrazine.

(Verbindungen der Typen  $R \cdot NH \cdot NH \cdot NO$  und  $R \cdot N(NO) \cdot NH_2$ .)

**N'-Nitroso-N,N-diäthyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid**  $C_6H_{12}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$  s. S. 552.

**$\omega,\omega'$ -Dinitroso- $\omega,\omega'$ -diäthyl-oxalsäuredihydrazid**  $C_6H_{12}O_4N_6 = C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$  s. S. 551.

**N-Nitrosoderivat des Methyl-[ $\beta$ -semicarbazino-isobutyl]-ketons**  $C_7H_{14}O_3N_4 = (CH_3)_2C[N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  und zugehöriges Semicarbazon s. S. 555.

## XVII. Tetrazene.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot NH \cdot N : N \cdot NH_2$ .)

### 1. Methyltetrazen $CH_3N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot N : N \cdot NH_2$ .

**Tetramethyltetrazen, Tetramethyltetrazon**  $C_4H_{12}N_4 = (CH_3)_2N : N : N \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus *N,N*-Dimethyl-hydrazin in Äther mit  $HgO$  (RENOUF, *B.* 13, 2173). — Gelbes Öl. Kp:  $130^\circ$ . Wenig löslich in Wasser. Starke Base. — Explodiert heftig, wenn es etwas über den Siedepunkt erhitzt wird. Reduziert Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren glatt in je 1 Mol. Formaldehyd, Methylamin, Dimethylamin und Stickstoff. — Die Salze sind in Wasser und Alkalien leicht löslich. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

***N,N'*-Dimethyl-tetrazon-*N,N'*-dicarbonsäure-dimethylester**  $C_6H_{12}O_4N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man behandelt *N*-Nitroso-*N*-methyl-carbamidsäuremethylester (S. 84) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (KLOBBIE, *R.* 9, 150). Krystalle (aus Alkohol). — F:  $184^\circ$ .

***N,N'*-Dimethyl-tetrazon-*N,N'*-dicarbonsäure-diäthylester**  $C_8H_{16}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man behandelt *N*-Nitroso-*N*-äthyl-carbamidsäure-äthylester mit Zinkstaub und Essigsäure und fällt das Filtrat mit Bromwasser (KLOBBIE, *R.* 9, 148). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $127-128^\circ$ . Sublimierbar. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigsäure, wenig in kochendem Wasser und Essigester, unlöslich in Alkohol und Petroläther.

### 2. Äthyltetrazen $C_2H_5N_4 = C_2H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot NH_2$ .

**Tetraäthyltetrazen, Tetraäthyltetrazon**  $C_8H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2N : N : N \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Man versetzt eine kalte wäßr. Lösung von *N,N*-Diäthyl-hydrazin allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd (E. FISCHER, *A.* 199, 319). — Lauchartig riechendes Öl. Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ . Nicht destillierbar; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Zersetzt sich bei  $135-140^\circ$  unter Gasentwicklung. Verpufft bei raschem Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff und Diäthylamin. Starke Base. — Reduziert sofort Silberlösung mit Spiegelbildung. Erwärmt man Tetraäthyltetrazon mit verd. Salzsäure auf  $70-80^\circ$ , so tritt völlige Zerlegung in je 1 Mol. Aldehyd, Äthylamin, Diäthylamin und Stickstoff ein. Bildet mit Jod ein explosives Öl. Die Salze sind in Wasser leicht löslich und sehr unbeständig. —  $C_8H_{20}N_4 + HgCl_2$ . Krystallinisch. —  $2C_8H_{20}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Prismen. Löslich in Wasser.

***N,N'*-Diäthyl-tetrazon-*N,N'*-dicarbonsäure-dimethylester**  $C_8H_{16}O_4N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot N : N \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus *N*-Nitroso-*N*-äthyl-carbamidsäuremethylester mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (KLOBBIE, *R.* 9, 151). — F:  $88-89^\circ$ .

### 3. Butyltetrazen $C_4H_{12}N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : N \cdot NH_2$ .

***N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dibutyl-tetrazon**  $C_{10}H_{24}N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot N : N \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Eintragen von gelbem  $HgO$  in eine abgekühlte äther. Lösung von *N*-Methyl-*N*-butyl-hydrazin (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* 14, 321). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Kp<sub>18</sub>:  $119-120^\circ$ .  $D^{15}$ : 0,8798. Sehr wenig löslich in Wasser. — Wird von Mineralsäuren zersetzt.

## XVIII. Dinitrosohydrazin.

(Verbindung vom Typus  $R \cdot N(NO) \cdot NH \cdot NO$ .)

***N,N'*-Dinitroso- $\alpha,\alpha'$ -hydrazoisobuttersäure**  $C_6H_{14}O_6N_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(NO) \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  und das zugehörige Dinitril s. S. 561.

# XIX. C-Phosphor-Verbindungen.

## 1. Phosphine.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot PH_2$ .)

### A. Monophosphine.

#### 1. Monophosphine $C_n H_{2n+3} P$

**1. Methylphosphin**  $CH_3P = CH_3 \cdot PH_2$ . *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Methyljodid, 1 Mol.-Gew. Zinkoxyd und 2 Mol.-Gew. Phosphoniumjodid im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$ , neben Dimethylphosphin; man behandelt das entstandene Salzgemisch im Wasserstoffstrom mit Wasser, wobei Methylphosphin in Freiheit gesetzt wird, während das Dimethylphosphoniumjodid als Zinkjodid-Doppelsalz unzersetzt im Rückstand bleibt (A. W. HOFMANN, *B.* 4, 605). Bei der Einw. von Methyljodid auf die Lösung von weißem Phosphor in alkoh. Natronlauge (AUGER, *C. r.* 139, 640). Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 At.-Gew. weißem Phosphor mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf mindestens  $250^\circ$ , neben  $PH_3$ , Phosphinsäuren, Phosphorsäure und vor allem Tetramethylphosphoniumhydroxyd (BERTHAUD, *C. r.* 143, 1166; *Bl.* [4] 1, 146). Beim Erhitzen von Chloroform mit Phosphoniumjodid und Zinkoxyd auf  $100^\circ$  (A. W. H., *B.* 3, 302). — Farbloses Gas von furchtbarem Geruch. Beginnt bei  $0^\circ$  und  $1\frac{3}{4}$  Atmosphärendruck sich zu verflüssigen;  $Kp_{758,5}^\circ$ :  $-14^\circ$  (A. W. H., *B.* 4, 608). In Wasser so gut wie unlöslich; 1 Vol. Äther löst bei  $0^\circ$  70 Vol. Methylphosphin (A. W. H., *B.* 4, 608). Bildet beim Vermischen mit Luft weiße Dämpfe und entzündet sich dann schon bei gelinder Erwärmung (A. W. H., *B.* 4, 609). Wird von konz. Salzsäure absorbiert, ohne daß sich ein krystallisiertes Salz ausscheidet; mit stärkster Jodwasserstoffsäure fällt das Hydrojodid in Krystallen aus; die Salze werden schon durch Wasser gespalten (A. W. H., *B.* 4, 609). — Beim Einleiten von Methylphosphin in rauchende Salpetersäure entsteht Methylphosphinsäure  $CH_3 \cdot PO(OH)_2$  (A. W. H., *B.* 5, 105). —  $CH_3P + HCl$  (Methylphosphoniumchlorid). Vierseitige Blättchen. Mit Ätherdämpfen flüchtig (A. W. H., *B.* 4, 609). —  $CH_3P + HI$ . Blättchen (A. W. H., *B.* 4, 610).

**Dimethylphosphin**  $C_2H_5P = (CH_3)_2PH$ . *B.* Durch Erhitzen von Methyljodid mit  $PH_4I$  und  $ZnO$  auf  $100-150^\circ$ ; die Trennung von dem gleichzeitig gebildeten Methylphosphin gründet sich darauf, daß das Salz des Dimethylphosphins gegen Wasser beständig ist, während dasjenige des Methylphosphins von Wasser hydrolysiert wird (A. W. HOFMANN, *B.* 4, 605). — Farblose Flüssigkeit; entzündet sich sofort an der Luft (A. W. H., *B.* 4, 610).  $Kp$ :  $25^\circ$  (A. W. H., *B.* 4, 610). Leichter als Wasser und darin unlöslich (A. W. H., *B.* 4, 610). — Rauchende Salpetersäure oxydiert Dimethylphosphin, in Salzsäure gelöst, zu  $(CH_3)_2PO \cdot OH$  (S. 593) (A. W. H., *B.* 5, 108).

**Trimethylphosphin**  $C_3H_7P = (CH_3)_3P$ . *B.* Aus  $PCl_3$  und Zinkdimethyl entsteht eine Verbindung von Trimethylphosphin mit Zinkchlorid, welche durch Kali zerlegt wird (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* 104, 29). Das Hydrojodid bildet sich beim Erhitzen von Methylalkohol mit  $PH_4I$  auf  $160-180^\circ$ , neben Tetramethylphosphoniumjodid (A. W. H., *B.* 4, 209). Beim 1-2-stdg. Erhitzen von  $PH_4I$  mit Dimethyläther auf  $120-140^\circ$ , neben Tetramethylphos-

phoniumjodid (FIREMAN, *B.* 30, 1089). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit  $\text{PH}_4\text{I}$  auf  $140^\circ$  (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 10, 180). Trimethylphosphin entsteht neben Dimethylphosphor  $(\text{CH}_3)_2\text{P}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_2$  (?) (S. 598) beim Überleiten von Methylchlorid über erhitztes Phosphorcalcium (THÉNARD, *J.* 1847/48, 645). Aus Phosphornatrium mit Methyljodid, neben Dimethylphosphor und Tetramethylphosphoniumjodid (C., A. W. H., *A.* 104, 4). — Unerträglich riechende Flüssigkeit. Kp:  $40-42^\circ$  (C., A. W. H.). Leichter als Wasser (C., A. W. H.). Unlöslich in Wasser (C., A. W. H.). Oxydiert sich an der Luft zu Trimethylphosphinoxid (C., A. W. H.). Verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff zu der Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CS}$  (s. u.) (A. W. H., *A. Spl.* 1, 59).

$2 \text{C}_2\text{H}_5\text{P} + \text{PtCl}_2 = \text{Cl}_2\text{Pt}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ . Zur Konstitution vgl. WERNER, *Z. a. Ch.* 3, 318; s. a. KLASON, WANSELIN, *J. pr.* [2] 67, 41; BLOMSTRAND, *B.* 4, 51 Anm. Gelbe Prismen (aus Äther oder Alkohol). Löslich in Äther (CAHOUS, *GAL.* *C. r.* 71, 208; *J.* 1870, 811). —  $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{P} + \text{PtCl}_2 = \text{Cl}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Pt}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ . Zur Konstitution vgl. WE., *Z. a. Ch.* 3, 318; s. a. KL., WA., *J. pr.* [2] 67, 41; BL., *B.* 4, 51 Anm. Weiß. Unlöslich in Äther (CA., *GAL.* *C. r.* 71, 208; *J.* 1870, 811). —  $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{P} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangegelber, undeutlich kristallinischer Niederschlag (CA., A. W. H., *A.* 104, 30).

Trimethylphosphinoxid  $\text{C}_3\text{H}_9\text{OP} = (\text{CH}_3)_3\text{PO}$  s. S. 591.

Tetramethylphosphoniumhydroxyd  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{OP} = (\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\text{OH}$ . *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 At.-Gew. weißem Phosphor mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf mindestens  $250^\circ$ , neben Methylphosphin,  $\text{PH}_3$ , Phosphinsäuren und Phosphorsäure (BERTHAUD, *C. r.* 143, 1166; *Bl.* [4] 1, 146). Das Jodid entsteht aus Trimethylphosphin und Methyljodid (CAHOUS, A. W. HOFMANN, *A.* 104, 31). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $\text{PH}_4\text{I}$  mit 3 Mol.-Gew. Methylalkohol auf  $160-180^\circ$ , neben Trimethylphosphoniumjodid (A. W. HO., *B.* 4, 209). Aus  $\text{PH}_4\text{I}$  und Dimethyläther bei  $120^\circ$  bis  $140^\circ$ , neben Trimethylphosphoniumjodid (FIREMAN, *B.* 30, 1089). Als Hauptprodukt bei der Einw. von Wasser auf das Reaktionsprodukt aus Phosphordijodid  $\text{P}_2\text{I}_4$  und äther. Methylmagnesiumjodidlösung (AUGER, BILLY, *C. r.* 139, 597). Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Wasser auf das Reaktionsprodukt aus Phosphortrichlorid und äther. Methylmagnesiumjodidlösung (AUGER, BILLY, *C. r.* 139, 597). Die Quecksilberjodidverbindung des Jodids entsteht durch 4-stdg. Erhitzen von  $\text{P}_2\text{Hg}_3$  mit 2 Tln. Methyljodid auf  $140-150^\circ$  (PARTHEIL, VAN HAAREN, *Ar.* 238, 41). Durch Behandlung der Lösung von Tetramethylphosphoniumjodid mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalisch reagierende Lösung von Tetramethylphosphoniumhydroxyd (CA., A. W. HO., *A.* 104, 31). — Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* 13, 301. — Tetramethylphosphoniumhydroxyd zersetzt sich bei der Destillation in Methan und Trimethylphosphinoxid (CA., A. W. HO., *A.* 104, 32). Das Chlorid zerfällt bei starkem Erhitzen in Äthylen und Trimethylphosphoniumchlorid (COLLIE, *Soc.* 53, 638). Beim Erhitzen des Sulfats entstehen Trimethylphosphinoxid und Trimethylphosphinsulfid (COL.). Das Benzoat zerfällt bei  $250-300^\circ$  wesentlich in Trimethylphosphinoxid und Acetophenon (COL.).

Salze.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}\cdot\text{I}$ . Krystalle (aus Alkohol) (CA., A. W. HO.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}\cdot\text{I} + \text{I}_2$ . Krystallinischer Niederschlag von der Farbe der Chromsäure (AU., BR.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$  (CA., A. W. HO.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}\cdot\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). F:  $249^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (P., VAN HA.). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}\cdot\text{I} + 2 \text{HgI}_2$ . Gelbe Prismen. F:  $172^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (P., VAN HA.). —  $2 \text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}\cdot\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Oktaeder (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Äther (CA., A. W. HO.).

Anhydro-dimethylphosphin-P-dithiocarbonsäure-hydroxymethylat  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{P} = (\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CS}$ . Zur Konstitution vgl.: HANTZSCH, HIBBERT, *B.* 40, 1510. — *B.* Beim

Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit freiem oder in Alkohol gelöstem Trimethylphosphin (A. W. HO., *A. Spl.* 1, 59). — Blaßrote Krystalle. Löslicher, flüchtiger und veränderlicher als die entsprechende Äthylverbindung (S. 586). Geht in äther. Lösung schon nach 24 Stdn. in Trimethylphosphinsulfid  $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{S}$  über.

2. Äthylphosphin  $\text{C}_2\text{H}_7\text{P} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{PH}_2$ . *B.* Aus 4 Tln. Äthyljodid, 4 Tln.  $\text{PH}_4\text{I}$  und 1 Tl.  $\text{ZnO}$  bei 6-stdg. Erhitzen auf  $150^\circ$ , neben Diäthylphosphin (A. W. HOFMANN, *B.* 4, 430; A. W. H., MAHLA, *B.* 25, 2437). Aus Äthylbromid,  $\text{PH}_4\text{I}$  und  $\text{ZnO}$  durch 6-stdg. Erhitzen auf  $160^\circ$  (A. W. H., *B.* 6, 302). Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 At.-Gew. weißem Phosphor mit 2 Mol.-Gew. Alkohol im geschlossenen Rohr auf mindestens  $250^\circ$ , neben  $\text{PH}_3$ , Phosphinsäuren, Phosphorsäure und vor allem Tetraäthylphosphoniumhydroxyd (BERTHAUD, *C. r.* 143, 1166; *Bl.* [4] 1, 148). — Flüssigkeit von furchtbarem Geruch. Kp:  $25^\circ$ ; reagiert nicht auf Pflanzenfarben, bleicht den Kork wie Chlor; wird durch Chlor, Brom oder rauchende Salpetersäure entzündet (A. W. H., *B.* 4, 433). —

$C_2H_5P + HI$ . Vierseitige Tafeln. Wird durch Wasser völlig zersetzt; Alkohol bewirkt teilweise Zersetzung (A. W. H., B. 4, 433).

**Dimethyläthylphosphin**  $C_4H_{11}P = C_2H_5 \cdot P(CH_3)_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht neben Äthylen bei der trocknen Destillation von Dimethyldiäthylphosphoniumchlorid (COLLIE, Soc. 53, 720). — Flüssig. Kp: 83–85°.

**Trimethyläthylphosphoniumhydroxyd**  $C_5H_{15}OP = C_2H_5 \cdot P(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Trimethylphosphin und Äthyljodid in Äther (CAHOUS, A. W. HOFMANN, A. 104, 33). Aus Dimethyläthylphosphin und Methyljodid (COLLIE, Soc. 53, 717). — Das Chlorid zersetzt sich weit oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von Äthylen und Bildung von Trimethylphosphoniumchlorid sowie Dimethyläthylphosphoniumchlorid (Co.).

Salze.  $C_5H_{14}P \cdot Cl$ . Krystallinisch, zerfließlich (Co.). —  $C_5H_{14}P \cdot I$ . Krystalle (aus Alkohol) (CA., A. W. H.). —  $2C_5H_{11}P \cdot Cl + PtCl_4$ . Oktaeder. In Wasser ziemlich löslich (CA., A. W. H.).

**Diäthylphosphin**  $C_4H_{10}P = (C_2H_5)_2PH$ . B. Durch Erhitzen von Äthyljodid,  $PH_4I$  und  $ZnO$  im geschlossenen Rohr auf 150°, neben Äthylphosphin (A. W. HOFMANN, B. 4, 433; A. W. H., MAHLA, B. 25, 2437). — Penetrant (aber anders als Äthylphosphin) riechende Flüssigkeit. Kp: 85° (A. W. H.). Leichter als Wasser (A. W. H.). — Zieht begierig Sauerstoff an, sodaß Entzündung eintreten kann (A. W. H.). Reagiert in äther. Lösung mit Schwefel unter Bildung von „Diäthylthiophosphinsulfid“  $(C_2H_5)_2PS \cdot S \cdot S \cdot S \cdot PS(C_2H_5)_2$ , das von Schwefelammon in diäthylthiophosphinsaures Ammon  $(C_2H_5)_2PS \cdot S \cdot NH_4$  übergeführt wird (A. W. H., M., B. 25, 2436). — Die Salze krystallisieren schwierig (A. W. H.).

**Methyldiäthylphosphin**  $C_5H_{12}P = (C_2H_5)_2P \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht neben Äthylen bei der trocknen Destillation von Methyltriäthylphosphoniumchlorid (COLLIE, Soc. 53, 719). — Flüssig. Kp: 110–112°.

**Dimethyldiäthylphosphoniumhydroxyd**  $C_6H_{17}OP = (C_2H_5)_2P(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Methyldiäthylphosphin mit Methyljodid (COLLIE, Soc. 53, 719). — Chloroplatinat  $2C_6H_{16}P \cdot Cl + PtCl_4$ .

**Triäthylphosphin**  $C_6H_{15}P = (C_2H_5)_3P$ . B. Das Hydrojodid entsteht durch 8-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $PH_4I$  und 3 Mol.-Gew. Alkohol auf 180°, neben Tetraäthylphosphoniumjodid (A. W. HOFMANN, B. 4, 207). Beim 6-stdg. Erhitzen von  $PH_4I$  mit Diäthyläther auf 160°, neben Tetraäthylphosphoniumjodid (FIREMAN, B. 30, 1088). Triäthylphosphin bildet sich aus Phosphormatrium und Äthyljodid (BERLÉ, J. 1855, 590). Das Zinkjodiddoppelsalz des Hydrojodids entsteht beim Erhitzen von Phosphor mit Äthyljodid und Zink im geschlossenen Rohr auf 160°, neben dem Zinkjodid-Doppelsalz des Tetraäthylphosphoniumjodids (A. W. Ho., A. Spl. 1, 4). Dieselben Doppelsalze entstehen beim Erhitzen von Äthyljodid mit Phosphorzink im geschlossenen Rohr auf 180° (CAHOUS, A. 122, 331). Das Zinkjodid-Doppelsalz des Hydrojodids bildet sich, wenn man die Verbindung  $PHZn$  (das Prod. der Einw. von Phosphorwasserstoff auf Zinkdiäthyl bei höchstens –4°) mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf ca. 150° erhitzt (DRECHSEL, FINKELSTEIN, B. 4, 352). Eine Verbindung mit Zinkchlorid entsteht bei der Einw. von Phosphortrichlorid auf eine äther. Lösung von Zinkdiäthyl (CAHOUS, A. W. Ho., A. 104, 1; A. W. Ho., A. Spl. 1, 7). — Darst. Zur äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid (aus 48,6 g Mg und 218 g Äthylbromid in 400–500 ccm absol. Äther) läßt man unter starker Kühlung eine Lösung von 60 g  $PBr_3$  in ca. 75 ccm Äther sehr langsam zutropfen; das Reaktionsprodukt wird im Kohlendioxidstrom destilliert. Ausbeute 70% der Theorie (HIBBERT, B. 39, 161).

Farblose Flüssigkeit, deren Geruch betäubend aber nicht widerwertig ist und in der Verdünnung dem Hyazinthengeruch gleicht.  $Kp_{760}$ : 127,5°;  $D_{20}^{25}$ : 0,812 (CA., A. W. Ho.);  $D_{20}^{25}$ : 0,80006 (ZECCHINI, G. 23 I, 100). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (CA., A. W. Ho.).  $n_D^{20}$ : 1,45799 (Z.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1249,7 Cal. (LEMOULT, C. r. 149, 556). — Die Dämpfe des Triäthylphosphins bilden mit Sauerstoff weiße Nebel infolge eintretender Oxydation (CA., A. W. Ho., A. 104, 9). Beim Einbringen eines mit Triäthylphosphin getränkten Papierstreifens in Sauerstoff kann Explosion eintreten (CA., A. W. Ho., A. 104, 11). Bei langsamer Oxydation von Triäthylphosphin an der Luft bildet sich Triäthylphosphinoxid (A. W. Ho., A. Spl. 1, 10). Bei Anwesenheit von Wasser absorbiert 1 Mol.-Gew. Triäthylphosphin 1 At.-Gew. Sauerstoff, entsprechend der Gleichung  $(C_2H_5)_3P + O = (C_2H_5)_3PO$ , bei Abwesenheit von Wasser dagegen 1 Mol.-Gew. Sauerstoff; es aktiviert bei seiner langsamen Oxydation gerade so viel Sauerstoff, als es selbst aufnimmt (JORISSEN, Ph. Ch. 22, 35; ENGLER, WILD, B. 30, 1673). Über die Produkte der Autoxydation vgl. ENGLER, WEISSBERG, B. 31, 3055. Verbindet sich mit Schwefel zu Triäthylphosphinsulfid  $(C_2H_5)_3PS$ , mit Selen zu Triäthylphosphinselenid (CA., A. W. Ho., A. 104, 23, 26). Durch Oxydation von Triäthylphosphin mit Salpetersäure oder Quecksilberoxyd entsteht Triäthylphosphinoxid (CA., A. W. Ho., A. 104, 11, 19). Triäthylphosphin

verbindet sich mit Äthyljodid in heftiger Reaktion zu Tetraäthylphosphoniumjodid (CA., A. W. Ho., A. 104, 15). Liefert mit Bromcyan und Jödeyan äußerst unbeständige Additionsverbindungen (HANTZSCH, HIBBERT, B. 40, 1513). Liefert mit Allylsenfö die Verbindung  $(C_2H_5)_3P \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---S} \end{array} C:N \cdot C_3H_5$  (A. W. Ho., A. Spl. 1, 47; HA., HL., B. 40, 1511). Mit

Schwefelkohlenstoff entsteht die Verbindung  $(C_2H_5)_3P \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---S} \end{array} CS$  (S. 586) (A. W. Ho., A. Spl. 1, 26; HA., HL., B. 40, 1510).

$2 C_6H_{15}P + CuI$ . Tafeln (aus Petroläther). F: 37–39° (ARBUSOW, ZH. 38, 315; C. 1906 II, 751). —  $C_6H_{15}P + AuCl = [AuP(C_2H_5)_3]Cl$ . B. Aus  $AuCl_3$  in alkoh. Lösung durch Triäthylphosphin bei gewöhnlicher Temp. (CAHOURS, GAL, C. r. 70, 1383; J. 1870, 811; LEVI-MALVANO, R. A. L. [5] 17 I, 852). Farblose Nadeln oder Prismen. Schmilzt bei 80°, zersetzt sich bei höherer Temp. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Wasser und in  $CCl_4$ , löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigsäure. Sehr leicht löslich in  $NH_3$  und Pyridin. Unzersetzt löslich in warmer Kalilauge und in konz. Salzsäure. —  $C_6H_{15}P + AuCl + 2 NH_3 = [AuP(C_2H_5)_3(NH_3)_2]Cl$ . B. Aus  $[AuP(C_2H_5)_3]Cl$  in Tetrachlorkohlenstoff durch Ammoniakgas (LEVI-MALVANO, R. A. L. [5] 17 I, 857). Farblose Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei 90° sich zu zersetzen und schwärzt sich oberhalb 150°. Liefert bei 125° ein weißes Sublimat. Schwer löslich in Wasser. —  $2 C_6H_{15}P + 2 HI + ZnI_2$ . Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (A. W. Ho., A. Spl. 1, 4; CA., A. 122, 334). —  $2 C_6H_{15}P + PdCl_2$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Äther). Unlöslich in Wasser (CA., GAL, C. r. 70, 1382; J. 1870, 811). —  $\alpha$ -Platotriäthylphosphinchlorür  $2 C_6H_{15}P + PtCl_2 = Cl_2Pt[P(C_2H_5)_3]_2$ . Zur Konstitution vgl.: WERNER, Z. a. Ch. 3, 318; KLASON, WANSELIN, J. pr. [2] 67, 41; BLOMSTRAND, B. 4, 51 Anm. B. Beim Kochen von Triäthylphosphin mit Platinchloridlösung, neben der isomeren weißen Verbindung (s. u.); man trennt die Isomeren durch Äther, in dem die weiße Verbindung unlöslich ist, während die gelbe löslich ist (CA., GAL, C. r. 70, 899; J. 1870, 809). Aus Triäthylphosphin und Platinchlorür unter gewissen Bedingungen (CA., GAL, C. r. 70, 902; J. 1870, 809). Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Äther). Monoklin (DES CLOIZEAUX, C. r. 70, 899; J. 1870, 809; SELLA; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 43). F: 150°; D<sup>10</sup>: 1,50; unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, reichlich in Äther (CA., GAL.). Geht beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° in das Isomere über, desgl. bei Zusatz von Triäthylphosphin zu einer äther. Lösung; gibt beim Kochen mit Wasser und Triäthylphosphin die Verbindung  $4 C_6H_{15}P + PtCl_2$ , die leicht unter Abspaltung von Triäthylphosphin in das weiße Isomere übergeht; addiert 1 Mol.-Gew. Brom und Jod (CA., GAL.). —  $\beta$ -Platotriäthylphosphinchlorür  $2 C_6H_{15}P + PtCl_2 = Cl[P(C_2H_5)_3]Pt[P(C_2H_5)_3]Cl$ . Zur Konstitution vgl. WE., Z. a. Ch. 3, 318; s. a. KL., WA., J. pr. [2] 67, 41; BL., B. 4, 51 Anm. B. Beim Kochen von Triäthylphosphin mit Platinchloridlösung, neben dem gelben Isomeren (s. o.), das durch seine Löslichkeit in Äther abgetrennt wird (CA., GAL, C. r. 70, 899; J. 1870, 810). Aus dem gelben Isomeren durch Umlagerung (s. o.) Prismen (aus kochendem Alkohol). Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in kochendem Alkohol. Addiert 1 Mol.-Gew. Brom und Jod. — Platoammintriäthylphosphinchlorür  $2 C_6H_{15}P + PtCl_2 + 2 NH_3 = (NH_3)_2Pt[P(C_2H_5)_3]_2Cl_2$ . B. Aus  $\beta$ -Platotriäthylphosphinchlorür und  $NH_3$  in trockenem Chloroform (KLASON, WANSELIN, J. pr. [2] 67, 42). Sehr zersetzliche Krystalle. In Wasser leicht löslich. Spaltet leicht  $NH_3$  wieder ab. Gibt keinen Niederschlag mit  $K_2PtCl_4$ . Mit Phenylmercaptan in Äther entsteht Platotriäthylphosphinphenylmercaptid. — Platotriäthylphosphinamminchlorür  $2 C_6H_{15}P + PtCl_2 + 2 NH_3 = [(C_2H_5)_3P]_2Pt(NH_3)_2Cl_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Triäthylphosphin und 1 Mol.-Gew. Platoamminchlorür in Chloroform (KLA., WA.). Weißer Niederschlag. Isomerisiert sich in Gegenwart von Wasser und spaltet dann  $NH_3$  ab. Gibt mit  $K_2PtCl_4$  ein Doppelsalz  $[(C_2H_5)_3P]_2Pt(NH_3)_2Cl_2 + PtCl_2$ . Mit Phenylmercaptan bildet sich unter Umlagerung und Abspaltung von  $NH_3$  Platotriäthylphosphinphenylmercaptid. —  $2 C_6H_{15}P + 2 PtCl_2 + 2 NH_3 = [(C_2H_5)_3P]_2Pt(NH_3)_2Cl_2 + PtCl_2$ . B. Aus Platotriäthylphosphinamminchlorür und  $K_2PtCl_4$  (KLA., WA.). Hellrote Krystalschuppen. —  $4 C_6H_{15}P + PtCl_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Platotriäthylphosphinchlorür beim Kochen mit Wasser und Triäthylphosphin (CA., GAL). Nadeln. Geht leicht in  $\beta$ -Platotriäthylphosphinchlorür über. —  $4 C_6H_{15}P + PtCl_2 + AuCl_3$ . B. Aus dem Salz  $4 C_6H_{15}P + PtCl_2$  mit Goldchlorid (CA., GAL). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). —  $2 C_6H_{15}P + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystallinisch. In kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Äther unlöslich (CA., A. W. Ho., A. 104, 13). —  $4 C_6H_{15}P + PtCl_2 + PtCl_4$ . B. Aus dem Salz  $4 C_6H_{15}P + PtCl_2$  (s. o.) mit  $PtCl_4$  (CA., GAL). Brauner Niederschlag. In kaltem Alkohol schwer löslich.

Triäthylphosphinoxid  $C_6H_{15}OP = (C_2H_5)_3PO$  s. S. 592.

Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd  $C_7H_{19}OP = (C_2H_5)_3P(CH_3) \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Triäthylphosphin und Methyljodid in Äther (CAHOURS, A. W. HOFMANN, A. 104, 26). Aus Triäthylphosphin und Methylenjodid beim Erhitzen in viel Äther auf 100°,



neben anderen Produkten (A. W. H., *J.* 1860, 342). — Das Chlorid zerfällt bei ca. 300° in Äthylen und Methyläthylphosphoniumchlorid (COLLIE, *Soc.* 53, 719).

Salze.  $C_2H_5P \cdot I$ . Krystalle (CA., A. W. H.). —  $2C_2H_5P \cdot Cl + PtCl_4$ . Oktaeder (SELLA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 479). Unlöslich in Alkohol und Äther (CA., A. W. H.).

**Tetraäthylphosphoniumhydroxyd**  $C_8H_{21}OP = (C_2H_5)_4P \cdot OH$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 At.-Gew. weißem Phosphor mit 2 Mol.-Gew. Alkohol im geschlossenen Rohr auf mindestens 250°, neben  $PH_3$ , Phosphinen, Phosphinsäuren und Phosphorsäure (BERTHAUD, *C. r.* 143, 1166; *Bl.* [4] 1, 148). Das Jodid entsteht aus Triäthylphosphin und Äthyljodid in Äther (CAHOURS, A. W. HOFMANN, A. 104, 15; LETTS, COLIE, *Philos. Magazine* [5] 22, 184). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $PH_4I$  mit 3 Mol.-Gew. Alkohol auf 180°, neben Triäthylphosphoniumjodid (A. W. Ho., *B.* 4, 208). Bei 6-stdg. Erhitzen von  $PH_4I$  mit Diäthyläther auf 160°, neben Triäthylphosphoniumjodid (FIREMAN, *B.* 30, 1088). Das Perjodid bildet sich neben einem Perjodid des Triäthylphosphins bei 22-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Phosphor mit 30 Tln. Äthyljodid auf 180–185°; man übergießt das Produkt mit Wasser, leitet  $H_2S$  ein, um die Perjodide zu zerstören, wobei Triäthylphosphinoxid neben Tetraäthylphosphoniumjodid entsteht, und fällt dann durch festes Kali das Jodid aus (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 138, 140; vgl.: CARIUS, A. 137, 118; CRAFTS, SILVA, *J.* 1871, 764). Das Doppelsalz des Jodids mit Zinkjodid entsteht neben dem Zinkjodiddoppelsalz des Triäthylphosphins beim Erhitzen von Phosphor mit Äthyljodid und Zink auf 160° (A. W. Ho., *A. Spl.* 1, 4); desgl. beim Erhitzen von Äthyljodid mit Phosphorzink auf 180° (CAH., A. 122, 331). Das Doppelsalz des Jodids mit  $HgI_2$  ( $C_8H_{20}P \cdot I + 2HgI_2$ ) entsteht bei 4–5-stdg. Erhitzen von  $P_2Hg_3$  mit ca. 2 Tln. Äthyljodid auf ca. 160° (PARTHEIL, VAN HAAREN, *Ar.* 238, 35). Das Zinkchloriddoppelsalz des Chlorids erhält man durch Auftropfen von  $POCl_3$  auf erhitztes Zinkdiäthyl und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (PEBAL, A. 120, 198). Freies Tetraäthylphosphoniumhydroxyd läßt sich erhalten, wenn man die Lösung des Jodids mit Silberoxyd schüttelt und die filtrierte Flüssigkeit über Schwefelsäure eindunstet (CA., A. W. Ho., A. 104, 16).

Zerfließliche Krystallmasse; zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. Die wäßr. Lösung ist stark alkalisch und besitzt bitteren Geschmack (CA., A. W. Ho.). — Tetraäthylphosphoniumhydroxyd zersetzt sich bei der Destillation glatt in Triäthylphosphinoxid und Äthan (CAH., A. W. Ho.; LE., Co., *J.* 1886, 1609). Das Chlorid zerfällt oberhalb 300° fast quantitativ in Triäthylphosphoniumchlorid und Äthylen (LE., Co.). Bei der trocknen Destillation des Sulfates entstehen Triäthylphosphinoxid und Triäthylphosphinsulfid (LE., Co.). Beim Erhitzen des Carbonats auf 240–250° entstehen Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxid, Diäthylketon,  $CO_2$  und ein gasförmiger Kohlenwasserstoff (LE., Co.). Das Cyanid, in Lösung aus dem Jodid mit Silbercyanid erhalten, liefert beim Erhitzen mit Wasser Triäthylphosphinoxid, Blausäure und Äthan (LE., Co.). Das Acetat gibt beim Erhitzen Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxid, Methyläthylketon, Methan, Äthylen und  $CO_2$  (LE., Co.). Das Oxalat gibt bei 200–230° Triäthylphosphinoxid, Triäthylphosphin, Diäthylketon, Äthylen,  $CO_2$ ,  $CO$  (LE., Co.). Bei der trocknen Destillation des Benzoates entstehen Triäthylphosphinoxid, Triäthylphosphin, Äthylphenylketon, Benzoesäureäthylester, Benzol, Äthylen und  $CO_2$  (LE., Co.). — Physiologische Wirkung: LINDEMANN, *A. Pth.* 41, 191.

Salze.  $C_8H_{20}P \cdot Cl$ . Sehr zerfließliche Krystalle (LE., Co., *Philos. Magazine* [5] 22, 201). —  $C_8H_{20}P \cdot Cl + 2 Cl$ . B. Aus dem Chlorid mit Chlor bei 110° (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 132). Gelbe zerfließliche Krystalle. Unlöslich in Äther. Gibt mit Wasser oder Alkohol wieder das Chlorid. —  $C_8H_{20}P \cdot Br$ . B. Aus dem Jodid mit  $AgBr$  in Wasser (M., K., *Soc.* 55, 130). —  $C_8H_{20}P \cdot Br + 2 Br$ . B. Aus dem Heptabromid (s. u.) durch Lösen in Alkohol (M., K.). Rote Krystalle. —  $C_8H_{20}P \cdot Br + 6 Br$ . B. Aus dem Bromid mit Bromdampf bei 110° (M., K.). Scharlachrote Krystalle. —  $C_8H_{20}P \cdot I$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther) (CAH., A. W. Ho., A. 104, 15). Trigonal-skalaenoedrisch (SELLA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 197). Äußerst löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (CAH., A. W. Ho.). Brechungsvermögen: ZECCHINI, *G.* 23 I, 101. Wird durch wäßr. Kalilauge nicht verändert (CAH., A. W. Ho.). —  $C_8H_{20}P \cdot I + 2 Cl$ . B. Aus der Verbindung  $C_8H_{20}P \cdot I + 4 Cl$  durch Alkohol (M., K.). Gelbe Krystalle. —  $C_8H_{20}P \cdot I + 4 Cl$ . B. Beim Überleiten von Chlor über trocknes Jodid bei 70° (M., K.). Dunkelgelb, krystallinisch. —  $C_8H_{20}P \cdot I + 2 Br$ . B. Durch Behandlung des Jodids mit überschüssigem Brom und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol (M., K.). Orangerote Krystalle. —  $C_8H_{20}P \cdot I + 2 I$ . B. Aus dem Jodid mit 2 At.-Gew. Jod in Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 334). Braune Blätter. F: 66–67°. Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther, unlöslich in  $CS_2$ . —  $(C_8H_{20}P)_2SO_4 + 4 Cl$ . B. Beim Überleiten von Chlor bei 130° über das Sulfat (M., K.). Gelb. Löst sich in Wasser unter Abgabe des Chlors. —  $(C_8H_{20}P)_2SO_4 + 12 Br$ . B. Durch Überleiten von Brom über das Sulfat bei 110° (M., K.). Rote Masse. Löst sich in Alkohol unter Bildung von  $C_8H_{20}P \cdot Br + 2 Br$ . — Acetat  $C_8H_{20}P \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Sehr zerfließliche Krystalle (LE., Co.). — Oxalat  $(C_8H_{20}P)_2C_2O_4$ . Feine Krystalle (LE., Co.).

$C_8H_{20}P \cdot I + 2 Br + 2 NH_3$ . *B.* Aus der Verbindung  $C_8H_{20}P \cdot I + 2 Br$  mit trockenem  $NH_3$  (M., K.). Schwarzes Pulver. Verliert an der Luft alles  $NH_3$ . —  $C_8H_{20}P \cdot Cl + AuCl_3$ . Goldglänzende Nadeln (aus Wasser) (CA., A. W. HO., A. 104, 18). F:  $179^\circ$  (PA., VAN HA.). —  $2 C_8H_{20}P \cdot Cl + ZnCl_2$ . In Wasser leicht löslich (PEBAL, A. 120, 198). —  $2 C_8H_{20}P \cdot I + ZnI_2$ . Krystalle (aus Wasser) (A. W. HO., A. Spl. 1, 4). —  $C_8H_{20}P \cdot Cl + 2 HgCl_2$ . Weiße Nadelchen. F:  $130^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther (PA., VAN HA.). —  $2 C_8H_{20}P \cdot I + HgI_2$ . Fast farblose Blättchen (aus heißem Alkohol). F:  $202^\circ$  (PA., VAN HA.). —  $C_8H_{20}P \cdot I + 2 HgI_2$ . Gelbe Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F:  $117^\circ$  (PA., VAN HA.). —  $C_8H_{20}P \cdot I + TI_3$ . Scharlachrote Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (J., J. pr. [2] 6, 87). —  $3 C_8H_{20}P \cdot Cl + 2 BiCl_3$ . Krystalle (J., J. pr. [2] 3, 345). —  $3 C_8H_{20}P \cdot Br + 2 BiBr_3$ . Hellgelb (J., J. pr. [2] 3, 342). —  $3 C_8H_{20}P \cdot I + 2 BiCl_3$ . Goldgelbe Krystalle (J., J. pr. [2] 3, 345). —  $3 C_8H_{20}P \cdot I + 2 BiI_3$ . Ziegelrote Krystalle (J., J. pr. [2] 3, 340). —  $2 C_8H_{20}P \cdot Cl + PtCl_4$ . Oktaeder (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Äther (CAH., A. W. HO., A. 104, 17).

**Oxymethyl-triäthylphosphoniumhydroxyd**  $C_7H_{15}O_2P = (C_2H_5)_3P(CH_2 \cdot OH) \cdot OH$ . *B.* Das Jodid  $(C_2H_5)_3P(CH_2 \cdot OH) \cdot I$  findet sich unter den Produkten der Einw. von Methylenjodid auf Triäthylphosphin in Äther (bei  $100^\circ$ ); es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Phosphoniumbase (A. W. HOFMANN, J. 1860, 342). Starke Base. — Salze.  $C_7H_{15}OP \cdot I$ . Eisblumenartige Krystalle. In Wasser und absol. Alkohol sehr leicht löslich. — Chloroplatinat. Oktaedrische Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**Chlormethyl-triäthylphosphoniumchlorid**  $C_7H_{17}Cl_2P = (C_2H_5)_3P(CH_2Cl)Cl$ . *B.* Durch Erhitzen gleichmolekularer Mengen von Triäthylphosphin und Methylchlorid im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (A. W. HO., J. 1861, 487). Durch teilweise Zers. des Chlormethenyl-tris-triäthylphosphoniumchlorids (s. u.) in wäbr. Lösung (HANTZSCH, HIBBERT, B. 40, 1516). — Krystalle. —  $2 C_7H_{17}Cl_2P \cdot Cl + PtCl_4$ . Nadeln. In Wasser schwer löslich (A. W. HO.).

**Jodmethyl-triäthylphosphoniumhydroxyd**  $C_7H_{18}OIP = (C_2H_5)_3P(CH_2I) \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus Triäthylphosphin und Methylenjodid beim Erhitzen mit Äther unter Druck auf  $100^\circ$ ; es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Phosphoniumbase (A. W. HOFMANN, J. 1860, 341). — Starke Base. — Salze.  $C_7H_{17}IP \cdot I$ . Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloroplatinat  $2 C_7H_{17}IP \cdot Cl + PtCl_4$ . Nadeln (aus siedendem Wasser). Schwer löslich.

**Methylen-bis-triäthylphosphoniumchlorid, Methylenhexaäthylphosphoniumdichlorid**  $C_8H_{22}Cl_2P_2 = Cl(C_2H_5)_3P \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Cl$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Triäthylphosphin und 1 Mol.-Gew.  $CH_2Cl_2$  (A. W. HO., J. 1861, 487). — Krystallmasse. — Zerfällt mit  $H_2O$  augenblicklich in Methyltriäthylphosphoniumchlorid, Triäthylphosphinoxid und  $HCl$ .

**Methenyl-tris-triäthylphosphoniumhydroxyd**  $C_{15}H_{45}O_3P_3 = [(C_2H_5)_3P(OH)]_3CH$ . *B.* Das Trijodid  $[I(C_2H_5)_3P]_3CH$  bildet sich bei Einw. von Jodoform auf Triäthylphosphin (A. W. HOFMANN, J. 1859, 377). — Das Trijodid zersetzt sich mit Silberoxyd unter Bildung von Triäthylphosphinoxid und Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd. —  $[I(C_2H_5)_3P]_3CH$ . Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. —  $2 [I(C_2H_5)_3P]_3CH + 3 ZnI_2$ . Krystalle. In Wasser schwer löslich. —  $2 [Cl(C_2H_5)_3P]_3CH + 3 PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (aus heißer Salzsäure). Monoklin prismatisch (SELLA; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 44). Sehr schwer löslich in Wasser.

**P-Cyan-äthylphosphin, Äthylecyanphosphid**  $C_3H_5NP = C_2H_5 \cdot PH \cdot CN$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer äther. Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan auf  $100^\circ$  (DARMSTÄDTER, HENNINGER, B. 3, 179). — Tafeln (aus Äther). F:  $49 - 50^\circ$ . Unzersetzt flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

**Chlormethenyl-tris-triäthylphosphoniumchlorid**  $C_{15}H_{45}Cl_4P_3 = [Cl(C_2H_5)_3P]_3CCl$ . *B.* Aus Triäthylphosphin und Tetrachlormethan in Äther (HANTZSCH, HIBBERT, B. 40, 1516; vgl. A. W. HOFMANN, J. 1861, 488). — Sehr hygroskopisch. — In wäbr. Lösung tritt teilweise Zers. ein unter Bildung von Chlormethyl-triäthylphosphoniumchlorid (HA., HI.). —  $2 [Cl(C_2H_5)_3P]_3CCl + 3 PtCl_4$  (HA., HI.).

**Brommethenyl-tris-triäthylphosphoniumbromid**  $C_{15}H_{45}Br_4P_3 = [Br(C_2H_5)_3P]_3CBr$ . *B.* Aus Tetrabrommethan und Triäthylphosphin in Äther (HANTZSCH, HIBBERT, B. 40, 1516).

**Verbindung**  $C_{10}H_{20}NPS = (C_2H_5)_3P - C \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, HIBBERT, B. 40, 1511. — *B.* Aus Allylsenföhl und Triäthylphosphin, in Gegen-

wart von Äther (A. W. Hofmann, *A. Spl.* 1, 47). — Krystalle (aus Äther). Monoklin-prismatisch (SELLA, *A. Spl.* 1, 48; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 561). F: 68° (A. W. Ho., *A. Spl.* 1, 48). — Zerfällt beim Erhitzen in Triäthylphosphinsulfid und Allylisocyanid (A. W. Ho., *B.* 3, 766). —  $2C_{10}H_{20}NPS + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelber schuppiger Niederschlag; schmilzt in siedendem Wasser zu einem gelben Öle (A. W. Ho., *A. Spl.* 1, 51).

**Diäthylphosphin-P-dithiocarbonsäure-hydroxyäthylat und sein Anhydrid**  
 $C_7H_{17}OS_2P = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CS \cdot SH$  bezw.  $C_7H_{15}S_2P - (C_2H_5)_3P - CS$ . Zur Konstitution

vgl. HANTZSCH, HIBBERT, *B.* 40, 1517. — *B.* Das Anhydrid entsteht aus Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff in Äther oder Alkohol (A. W. Hofmann, *A. Spl.* 1, 26). — Das Anhydrid  $C_7H_{15}S_2P$  bildet rote, monoklin-prismatische (SELLA, *A. Spl.* 1, 28; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 43) Krystalle. F: 95° (A. W. Ho., *A. Spl.* 1, 32). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, mäßig in  $CS_2$ , ziemlich leicht in warmem Alkohol (A. W. Ho., *A. Spl.* 1, 27). Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: HA., HI. — Zersetzt sich bei mehrtägigem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° unter Bildung von Triäthylphosphinsulfid, Triäthylphosphinoxid, Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd,  $H_2S$  und  $CO_2$  (A. W. Ho., *A. Spl.* 1, 32). Gibt beim Kochen mit Silberoxyd oder Silbernitrat in alkoh. Lösung Triäthylphosphinsulfid (A. W. Ho., *A. Spl.* 1, 31). Gibt beim Erhitzen mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser im geschlossenen Rohr auf 100° Triäthylphosphinsulfid und die Verbindung  $C_8H_{17}S_3P$  (s. u.) (A. W. Ho., *J.* 1861, 490). Vereinigt sich mit  $HCl$  zu der Verbindung  $Cl \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CS \cdot SH$  (HA., HI.). Löst sich in konz. Salzsäure zu ebendieser Verbindung und wird durch Alkalien unverändert wieder aus der Lösung ausgefällt (A. W. Ho., *A. Spl.* 1, 30). Wird von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure schon bei gelindem Erwärmen völlig unter Bildung von Kohlenoxysulfid zersetzt. Gibt mit Methyljodid ein Additionsprodukt  $C_8H_{18}IS_2P$  (s. u.) (HA., HI.).

$Cl \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CS \cdot SH$ . *B.* Aus dem Anhydrid  $(C_2H_5)_3P \begin{smallmatrix} \diagup CS \\ \diagdown S \end{smallmatrix}$  mit trockenem Chlorwasserstoff (HA., HI., *B.* 40, 1517). Farblose Masse. In wäßr. Lösung zersetzlich unter Bildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff. Gibt mit Alkalien wieder das Anhydrid. —  $2Cl \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CS \cdot SH + PtCl_4$ . Hellgelb, amorph. Unlöslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temp. (A. W. Ho., *A. Spl.* 1, 30).

**Verbindung**  $C_8H_{18}IS_2P = (C_2H_5)_3P \begin{smallmatrix} \diagup CS \\ \diagdown S \end{smallmatrix} + CH_3I$ . *B.* Aus der Verbindung  $(C_2H_5)_3P \begin{smallmatrix} \diagup CS \\ \diagdown S \end{smallmatrix}$  mit Methyljodid (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* 40, 1517). — Dunkelrot. F: 96–97°.

**Verbindung**  $C_8H_{17}S_3P$ . *B.* Durch Erhitzen der Verbindung  $(C_2H_5)_3P \begin{smallmatrix} \diagup CS \\ \diagdown S \end{smallmatrix}$  mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser im geschlossenen Rohr auf 100°, neben Triäthylphosphinsulfid (A. W. Hofmann, *J.* 1861, 489). — Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in Äther, löslich in heißem, absol. Alkohol. — Zerfällt beim Lösen in heißem Wasser in  $CS_2$  und die Verbindung  $C_7H_{19}OSP$  (s. u.).

**Verbindung**  $C_7H_{19}OSP = C_7H_{18}SP(OH)$ . *B.* Aus der Verbindung  $C_8H_{17}S_3P$  (s. o.) durch Lösen in heißem Wasser (A. W. Hofmann, *J.* 1861, 490). — Behandelt man das Jodid mit Silberoxyd, so entsteht ein aus Silber,  $AgI$  und  $Ag_2S$  bestehender Niederschlag, während Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd und andere Körper in Lösung bleiben. — Jodid  $C_7H_{18}SP \cdot I$ . Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**P.P-Dichlor-äthylphosphin, Äthylidichlorphosphin**  $C_2H_5Cl_2P = C_2H_5 \cdot PCl_2$ . *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Quecksilberdiäthyl mit  $PCl_3$  auf 250° (GUICHARD, *B.* 32, 1574; vgl. MICHAELIS, *B.* 13, 2174). — Unangenehm riechende Flüssigkeit (G.). Raucht an der Luft (M.). Kp: 114–117°; D<sup>19</sup>: 1,2952 (G.). — Vereinigt sich mit Chlor zu dem Tetrachlorid der Orthoäthylphosphinsäure  $C_2H_5 \cdot PCl_4$  (S. 595) (G.). Addiert Schwefel zum Äthylthiophosphinsäuredichlorid  $C_2H_5 \cdot PS_2Cl_2$  (G.). Wird von Wasser unter Bildung von äthylphosphiniger Säure  $C_2H_5 \cdot PO_2H_2$  zerlegt (G.).

**Triäthyl-[β-chlor-äthyl]-phosphoniumchlorid**  $C_6H_{19}Cl_2P = CH_3Cl \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Cl$ . *B.* Durch Vereinigung von Triäthylphosphin mit überschüssigem Äthylenchlorid in der Kälte (A. W. Hofmann, *A. Spl.* 1, 276). — Gibt, in Wasser mit Silberoxyd behandelt, Triäthyl-[β-oxäthyl]-phosphoniumhydroxyd (S. 590). —  $2(C_2H_5)_3P(CH_2 \cdot CH_2Cl) \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln.

**Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumhydroxyd**  $C_6H_{14}OBrP = CH_3Br \cdot CH_3 \cdot P(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylphosphin mit überschüssigem Äthylenbromid in absol. Alkohol bei 50–60° (A. W. Hofmann, *A. Spl.* 1, 282). — Salze.  $C_6H_{13}BrP \cdot Br$ . Krystalle (aus absol. Alkohol). Rhombisch-bipyramidal (SELLA, *A. Spl.* 1, 283; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 194). —  $2 C_6H_{13}BrP \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln.

**Triäthyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumhydroxyd**  $C_9H_{20}OBrP = CH_3Br \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht aus Triäthylphosphin mit überschüssigem Äthylenbromid in der Kälte (A. W. Hofmann, *A. Spl.* 1, 151, 154). Aus dem Bromid läßt sich durch Silberchlorid das Triäthyl-bromäthyl-phosphoniumchlorid erhalten; in analoger Weise sind das Sulfat und das Nitrat darstellbar (A. W. H., *A. Spl.* 1, 157). — Triäthyl-bromäthyl-phosphoniumbromid kann mit alkoh. Kalilauge anhaltend gekocht werden, ohne Zers. zu erleiden (A. W. H., *A. Spl.* 1, 165). Durch Silberoxyd wird es in Triäthyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd verwandelt (A. W. H., *A. Spl.* 1, 164). Beim Erhitzen mit Silberacetat und Wasser auf 100° liefert es Triäthylvinylphosphoniumacetat (A. W. H., *A. Spl.* 1, 174). Durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure läßt sich Reduktion zu Tetraäthylphosphoniumbromid bewirken (A. W. H., *A. Spl.* 1, 171). Beim Erhitzen von Triäthyl-bromäthyl-phosphoniumbromid mit alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht das Hydrobromid des Triäthyl- $[\beta$ -amino-äthyl]-phosphoniumbromids (A. W. H., *A. Spl.* 1, 290). Mit Trimethylphosphin entsteht die Verbindung  $BrP(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Br$  (S. 589) (A. W. H., *A. Spl.* 1, 280), mit Triäthylarsin die Verbindung  $BrP(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_3Br$  (A. W. H., *A. Spl.* 1, 306).

Salze.  $C_9H_{19}BrP \cdot Br$ . Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). Kubisch (SELLA, *A. Spl.* 1, 156; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 197). *F.*: ca. 235° (Zers.) (A. W. H., *A. Spl.* 1, 155). — Jodid. Schuppen. In kaltem Wasser schwer löslich (A. W. H., *A. Spl.* 1, 158). — Sulfat. Nadeln. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (A. W. H., *A. Spl.* 1, 158). —  $C_9H_{19}BrP \cdot Cl + AuCl_3$ . Hellgelbe Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich (A. W. H., *A. Spl.* 1, 163). —  $2 C_9H_{19}BrP \cdot Cl + PtCl_4$ . Hellorange-gelbe Prismen. Monoklin (SELLA, *A. Spl.* 1, 159). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (A. W. H., *A. Spl.* 1, 158).

### 3. Phosphine $C_3H_5P$ .

1. **Propylphosphin**  $C_3H_5P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH_2$ . *B.* Neben geringen Mengen des sekundären Phosphins durch etwa 3-stdg. Erhitzen von 21,25 g Propyljodid, 20,25 g Phosphoniumjodid und 5,1 g Zinkoxyd im Einschlußrohr auf 160–170° und nachfolgendes Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (PARTHELL, GRONOVER, *Ar.* 241, 411). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. *Kp.*: 53–53,5°. Entzündet sich an der Luft.

**Diäthylpropylphosphin**  $C_7H_{17}P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Triäthylpropylphosphoniumchlorid (COLLIE, *Sec.* 53, 721). — Flüssig. *Kp.*: 146–149°.

**Triäthylpropylphosphoniumchlorid**  $C_9H_{22}ClP = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Cl$ . *B.* Aus Triäthylphosphin und Propylchlorid bei 130° (COLLIE, *Sec.* 53, 720). —  $2 C_9H_{22}P \cdot Cl + PtCl_4$ .

**P,P-Dichlor-propylphosphin, Propyldichlorphosphin**  $C_3H_4Cl_2P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PCl_2$ . *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Quecksilberdipropyl mit  $PdCl_2$  auf 250° (GUICHARD, *B.* 32, 1574). — Flüssig. *Kp.*: 140–143°. *D*<sub>15</sub>: 1,1771.

2. **Isopropylphosphin**  $C_3H_5P = (CH_3)_2CH \cdot PH_2$ . *B.* Durch 5–6-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Isopropyljodid, 2 Mol.-Gew. Phosphoniumjodid und 1 Mol.-Gew. Zinkoxyd im Druckrohr auf 100° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (A. W. Hofmann, *B.* 6, 294). — Flüssig. *Kp.*: 41°. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

**Methylisopropylphosphin**  $C_4H_9P = (CH_3)_2CH \cdot PH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Isopropylphosphin und Methyljodid bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade (A. W. Hofmann, *B.* 6, 299). — Flüssig. *Kp.*: 78–80°.

**Diisopropylphosphin**  $C_6H_{15}P = [(CH_3)_2CH]_2PH$ . *B.* Beim Erhitzen von Isopropyljodid, Phosphoniumjodid und ZnO auf 100° (A. W. Hofmann, *B.* 6, 294). — Flüssig. *Kp.*: 118°. Leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser.

**Triisopropylphosphin**  $C_9H_{21}P = [(CH_3)_2CH]_3P$ . *B.* Aus Diisopropylphosphin mit Isopropyljodid bei 120° (A. W. Hofmann, *B.* 6, 295). —  $C_9H_{21}P + HI$ . Krystalle. Außerst löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

**Tetraisopropylphosphoniumjodid**  $C_{12}H_{27}IP = [(CH_3)_2CH]_4PI$ . *B.* Aus Triisopropylphosphin mit Isopropyljodid bei 100° (A. W. H., *B.* 6, 295). — Würfel und Oktaeder.

**P,P-Dichlor-isopropylphosphin, Isopropyldichlorphosphin**  $C_3H_4Cl_2P = (CH_3)_2CH \cdot PCl_2$ . *B.* Aus Quecksilberdiisopropyl mit  $PdCl_2$  (MICHAELIS, *B.* 13, 2175). — Flüssig. *Kp.*: 135° (M.), 135–138° (GUICHARD, *B.* 32, 1574). *D*<sub>20</sub>: 1,2181 (G.).

**4. Isobutylphosphin**  $C_4H_{11}P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PH_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Isobutyljodid, 2 Mol.-Gew.  $PH_4I$  und 1 Mol.-Gew.  $ZnO$  auf  $100^\circ$  (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 293). — Flüssig. Kp:  $62^\circ$ .

**Isopropylisobutylphosphin**  $C_7H_{17}P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PH \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isopropylphosphin mit Isobutyljodid bei  $130^\circ$  (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 300). — Kp:  $139-140^\circ$ .

**Äthylisopropylisobutylphosphin**  $C_9H_{21}P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isopropylisobutylphosphin mit Äthyljodid bei  $100^\circ$  (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 300). — Flüssig. Kp: ca.  $190^\circ$ . —  $C_9H_{21}P + HI$ . Krystalle.

**Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodid**  $C_{10}H_{24}IP = (CH_3)_3CH \cdot CH_2 \cdot P(CH_3)(C_2H_5)[CH(CH_3)_2]I$ . *B.* Aus Äthylisopropylisobutylphosphin mit Methyljodid (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 301). — Krystalle.

**Diisobutylphosphin**  $C_8H_{19}P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2PH$ . *B.* Durch Erhitzen von Isobutyljodid, Phosphoniumjodid und  $ZnO$  auf  $100^\circ$  (A. W. H., *B.* 6, 293). — Flüssig. Kp:  $153^\circ$ .

**Triisobutylphosphin**  $C_{12}H_{27}P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3P$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Diisobutylphosphin mit Isobutyljodid bei  $100^\circ$ ; man zerlegt es durch Natronlauge (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 296). — Flüssig. Kp:  $215^\circ$ . —  $C_{12}H_{27}P + HI$ . Krystalle (aus Wasser).

**Methyltriisobutylphosphoniumjodid**  $C_{13}H_{30}IP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3P(CH_3)I$ . *B.* Aus Triisobutylphosphin mit Methyljodid (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 300). — Krystalle (aus Wasser).

**Tetraisobutylphosphoniumjodid**  $C_{16}H_{36}IP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_4PI$ . *B.* Aus Triisobutylphosphin und Isobutyljodid bei mehrtägigem Erhitzen auf  $120^\circ$  (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 297). — Krystallinisch. Nicht rein erhalten.

**P,P-Dichlor-isobutylphosphin, Isobutyldichlorphosphin**  $C_4H_9Cl_2P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PCl_2$ . *B.* Aus Quecksilberdiisobutyl mit  $PCl_3$  bei 6-stdg. Erhitzen auf  $250^\circ$  im geschlossenen Rohr (GUICHARD, *B.* 32, 1573). — Flüssig. Kp:  $155-157^\circ$ .  $D^{25}_4$ : 1,1236.

**5. Isoamylphosphin**  $C_5H_{13}P = C_5H_{11} \cdot PH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Isoamyljodid, Phosphoniumjodid und  $ZnO$  im geschlossenen Rohr auf  $140-150^\circ$  (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 297). Durch Erhitzen von isoamylphosphiniger Säure auf  $60-135^\circ$ , neben Isoamylphosphinsäure (GUICHARD, *B.* 32, 1575). Bei der Einw. von Isoamyljodid auf die Lösung von weißem Phosphor in alkoh. Natriumäthylat (AUGER, *C. r.* 139, 641). — Flüssig. Kp:  $106-107^\circ$  (A. W. H.),  $106-108^\circ$  (G.). — Wird von Salpetersäure unter Feuererscheinung zu Isoamylphosphinsäure oxydiert (G.).

**Trimethylisoamylphosphoniumhydroxyd**  $C_8H_{21}OP = C_5H_{11} \cdot P(CH_3)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethylphosphin und Isoamyljodid in Äther (CAHOUS, A. W. HOFMANN, *A.* 104, 33, 34). — Salze.  $C_8H_{20}P \cdot I$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). —  $2C_8H_{20}P \cdot Cl + PtCl_4$ . Orange gelbe Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich.

**Diäthylisoamylphosphin**  $C_9H_{21}P = C_5H_{11} \cdot P(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der trocknen Destillation von Triäthylisoamylphosphoniumchlorid (COLLIE, *Soc.* 53, 722). — Flüssig. Kp:  $185-187^\circ$ . —  $C_9H_{21}P + HCl$ . Sehr zerfließlich.

**Triäthylisoamylphosphoniumhydroxyd**  $C_{11}H_{27}OP = C_5H_{11} \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus Triäthylphosphin mit Isoamyljodid in Äther (CAHOUS, A. W. HOFMANN, *A.* 104, 27). Das Chlorid bildet sich aus Triäthylphosphin und Isoamylchlorid bei  $130^\circ$  (COLLIE, *Soc.* 53, 721). — Salze.  $C_{11}H_{26}P \cdot Cl$ . Sehr zerfließliche Krystalle (Co.). —  $C_{11}H_{26}P \cdot I$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther) (CA., A. W. H.). —  $2C_{11}H_{26}P \cdot Cl + PtCl_4$ . Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol (Co.).

**Diisoamylphosphin**  $C_{10}H_{23}P = (C_5H_{11})_2PH$ . *B.* Aus Isoamyljodid, Phosphoniumjodid und  $ZnO$  bei  $140-150^\circ$  (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 298). — Flüssig. Kp:  $210-215^\circ$ .

**Triisoamylphosphin**  $C_{15}H_{33}P = (C_5H_{11})_3P$ . *B.* Aus Disoamylphosphin und Isoamyljodid (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 298). — Kp: ca.  $300^\circ$ . Nicht rein erhalten.

**Tetraisoamylphosphoniumjodid**  $C_{20}H_{44}IP = (C_5H_{11})_4PI$ . *B.* Aus Triisoamylphosphin mit Isoamyljodid (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 299). — Krystallinisch.

**P,P-Dichlor-isoamylphosphin, Isoamyldichlorphosphin**  $C_5H_{11}Cl_2P = C_5H_{11} \cdot PCl_2$ . *B.* Aus Quecksilberdiisoamyl und  $PCl_3$  bei  $250^\circ$  (GUICHARD, *B.* 32, 1573). — Flüssig. Kp:  $180-183^\circ$ .  $D^{25}_4$ : 1,1024.

**6. n-Octylphosphin**  $C_8H_{19}P = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot PH_2$ . *B.* Aus n-Octyljodid,  $PH_4I$  und  $ZnO$  bei  $170^\circ$  (MÖSLINGER, *A.* 186, 65). — Kp:  $184-187^\circ$ .  $D^{27}_4$ : 0,8209. —  $C_8H_{19}P + HI$ . Krystallinisch. Löslich in Äther.

## 2. Monophosphine $C_nH_{2n+1}P$ .

### 1. Vinylphosphin $C_2H_5P = CH_2:CH \cdot PH_2$ .

Triäthylvinylphosphoniumhydroxyd  $C_6H_{10}OP = CH_2:CH \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . B. Das Acetat entsteht beim Erhitzen von Triäthyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit Silberacetat und Wasser auf  $100^\circ$  (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 174). Das Bromid entsteht beim Erhitzen von Triäthyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumbromid auf  $200^\circ$  (A. W. H., *A. Spl.* 1, 177; *J.* 1860, 338). Die Base bildete sich: beim Eindampfen einer konz. Lösung von Triäthyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd (S. 590) über freiem Feuer (A. W. H., *A. Spl.* 1, 176); beim Erhitzen von Äthylen-bis-triäthylphosphoniumhydroxyd auf  $200^\circ$  (A. W. H., *J.* 1860, 338 Anm.); beim Erhitzen von Triäthyl- $[\beta$ -amino-äthyl]-phosphoniumhydroxyd (S. 591) (A. W. H., *A. Spl.* 1, 294). — Chloroplatinat  $2C_6H_{18}P \cdot Cl + PtCl_4$ . Oktaeder (A. W. H., *A. Spl.* 1, 174).

### 2. Allylphosphin $C_3H_7P = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot PH_2$ .

Triäthylallylphosphoniumjodid  $C_9H_{20}IP = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot I$ . B. Aus Triäthylphosphin und Allyljodid (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 52). — Nadeln (aus Alkohol).

## B. Diphosphine.

### Diphosphine $C_nH_{2n+4}P_2$ .

#### 1. Methyldiphosphin $CH_6P_2 = H_2P \cdot CH_2 \cdot PH_2$ .

Methylen-bis-triäthylphosphoniumchlorid  $C_{15}H_{32}Cl_2P_2 = Cl(C_2H_5)_3P \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Cl$  s. S. 585.

#### 2. Äthylendiphosphin $C_2H_8P_2 = H_2P \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH_2$ .

Äthylen-bis-trimethylphosphoniumhydroxyd  $C_6H_{14}O_2P_2 = HO \cdot P(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Dibromid entsteht aus Äthylenbromid und überschüssigem Trimethylphosphin; es gibt in Wasser mit Silberoxyd die Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 287; *J.* 1860, 340). — Salze.  $C_8H_{22}P_2Br_2$ . Krystalle. Monoklin-prismatisch (SELLA, *A. Spl.* 1, 288; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 58). Sehr zerfließlich. —  $C_8H_{22}P_2I_2$ . Nadeln. Schwer löslich. —  $C_8H_{22}P_2Cl_2 + PtCl_4$ . Goldgelbe Blättchen (aus kochender Salzsäure). In Wasser fast unlöslich.

Äthylen-trimethylphosphoniumhydroxyd-triäthylphosphoniumhydroxyd  $C_{11}H_{30}O_2P_2 = HO \cdot P(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . B. Das Dibromid entsteht aus Triäthyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit Trimethylphosphin; es gibt in Wasser mit Silberoxyd die Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 280; *J.* 1860, 340). — Chloroplatinat  $C_{11}H_{32}P_2Cl_2 + PtCl_4$ . Blaßgelbe Schuppen (aus kochendem Wasser).

Äthylen-bis-triäthylphosphoniumhydroxyd  $C_{14}H_{36}O_2P_2 = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . B. Das Dibromid entsteht aus Äthylenbromid mit 2 Mol.-Gew. Triäthylphosphin in Äther; es gibt in Wasser mit Silberoxyd die freie Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 177). Das Dichlorid bildet sich beim Erhitzen von Äthylenchlorid mit Triäthylphosphin auf  $120^\circ$  (A. W. H., *A. Spl.* 1, 187). — Die freie Base ist ein zerfließlicher Sirup. Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. Zersetzt sich beim Erhitzen auf über  $160^\circ$  unter Bildung von Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxid und Äthylen (A. W. H., *A. Spl.* 1, 203). Über ein Zwischenprodukt, welches bei dieser Reaktion auftritt, vgl. A. W. H., *A. Spl.* 1, 208. — Salze.  $C_{14}H_{34}P_2Cl_2$ . Blätter. In Wasser und Alkohol äußerst löslich (A. W. H.). —  $C_{14}H_{34}P_2Br_2$ . Nadeln. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (A. W. H.). —  $C_{14}H_{34}P_2I_2$ . Rhombische (SELLA, *A. Spl.* 1, 189; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 58) Krystalle. F:  $231^\circ$ . 100 Tle. Wasser lösen beim Siedepunkt 458,3 Tle.; bei  $12^\circ$  bleiben 3,08 Tle. in Lösung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Unlöslich in mäßig verd. Kalilauge (A. W. H.). —  $C_{14}H_{34}P_2Br_2 + AgBr$ . Krystalle (aus kochendem Alkohol). Wird durch Wasser zersetzt (A. W. H.). —  $C_{14}H_{34}P_2Cl_2 + 2AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser leicht löslich (A. W. H.). —  $C_{14}H_{34}P_2I_2 + ZnI_2$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (A. W. H.). —  $2C_{14}H_{34}P_2Cl_2 + 3HgCl_2$ . Nadeln oder Blättchen. In Wasser und Alkohol schwer löslich (A. W. H.). —  $C_{14}H_{34}P_2Cl_2 + PtCl_4$ . Orangerote Krystalle (aus Salzsäure). Monoklin (SELLA, *A. Spl.* 1, 187). In kochendem Wasser fast unlöslich (A. W. H.).

## C. Oxy-phosphine.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Phosphine sind.)

### Phosphine des Äthanols $C_2H_5O = HO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**Trimethyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-phosphoniumchlorid**  $C_5H_{14}OClP = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(CH_3)_3 \cdot Cl$ . *B.* Durch Einw. von Silberoxyd auf die Lösung des Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumchlorids und Behandlung der Lösung der entstandenen Phosphoniumbase mit Salzsäure (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 286). —  $2C_5H_{14}OP \cdot Cl + PtCl_4$ . Oktaeder. In Wasser äußerst leicht löslich.

**Triäthyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd**  $C_8H_{21}O_2P = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . *B.* Das Chlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen molekularer Mengen Äthylenchlorhydrin und Triäthylphosphin in einem mit  $CO_2$  gefüllten Einschmelzrohr auf  $150^\circ$  (PARTHEIL, GRONOVER, *Ar.* 241, 409); die freie Base erhält man aus dem Chlorid in wäßr. Lösung mittels feuchten Silberoxyds (P., G.). Die Base entsteht auch aus Triäthyl- $[\beta$ -bromäthyl]-phosphoniumbromid in Wasser mit Silberoxyd (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 164, 165). — Weiße, stark alkal. reagierende, äußerst hygroskopische Krystallmasse (P., G.). — Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Triäthylphosphinoxid und Äthylen (A. W. H.). Das Chlorid gibt mit  $PBr_5$  Triäthyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumchlorid (A. W. H.).

**Salze.**  $C_8H_{20}OP \cdot Cl$ . Weiße, sehr hygroskopische Krystallmasse (P., G.). —  $C_8H_{20}OP \cdot I$ . Nadeln. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (A. W. H.). —  $C_8H_{20}OP \cdot Cl + AuCl_3$ . Krystalle (aus heißem Wasser). F:  $171-172^\circ$ . Schmilzt beim Erhitzen unter Wasser (P., G.). Schwer löslich in kochendem Wasser (A. W. H.). —  $C_8H_{20}OP \cdot Cl + HgCl_2$ . Krystalle (aus Wasser). F:  $164^\circ$  (P., G.). —  $2C_8H_{20}OP \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangegelbe Oktaeder (aus heißem Wasser). Regulär (SELLA, *A. Spl.* 1, 168). F:  $221-222^\circ$  (P., G.). In heißem Wasser leicht löslich (A. W. H.).

## D. Carboxy-phosphine.

(Verbindungen, die zugleich Carbonsäuren und Phosphine sind.)

### Phosphine der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$ .

**Trimethyl-[carboxymethyl]-phosphoniumhydroxyd**  $C_5H_{13}O_3P = (CH_3)_3P(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot OH$ . *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethylphosphin und Chloressigsäure (A. MEYER, *B.* 4, 736). — Chlorid. Zerfließliche Krystallmasse. —  $C_5H_{12}O_3P \cdot I$ . Blättchen. In Wasser löslich. —  $2C_5H_{12}O_3P \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in kochendem Wasser.

**Triäthyl-[carboxymethyl]-phosphoniumhydroxyd**  $C_8H_{19}O_3P = (C_2H_5)_3P(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot OH$ . *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man Triäthyl-[carbäthoxy-methyl]-phosphoniumchlorid (s. u.) mit Silberoxyd behandelt und die so entstehende Anhydroverbindung  $(C_2H_5)_3P \begin{smallmatrix} CH_2 \\ O \end{smallmatrix} \cdot CO$  mit  $HCl$  vereinigt (A. W. HOFMANN, *J.* 1862, 334). —  $C_8H_{18}O_2P \cdot I + C_8H_{17}O_2P$ . —  $2C_8H_{18}O_2P \cdot Cl + PtCl_4$ .

**Triäthyl-[carbäthoxy-methyl]-phosphoniumchlorid**  $C_{10}H_{22}O_2ClP = (C_2H_5)_3P(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Cl$ . *B.* Entsteht aus Chloressigester und Triäthylphosphin (A. W. HOFMANN, *J.* 1862, 334). — Klebrige Masse.

## E. Amino-phosphine.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Phosphine sind.)

### Phosphine des Aminoäthans $C_2H_7N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

**Triäthyl- $[\beta$ -amino-äthyl]-phosphoniumhydroxyd**  $C_8H_{22}ONP = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Das bromwasserstoffsäure Salz  $Br \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + HBr$  entsteht

beim Erhitzen von Triäthyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit alkoh. Ammoniak auf 100°; es gibt in Wasser mit Silberoxyd eine Lösung der freien Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 290). — Öl. — Liefert beim Erhitzen Triäthylvinylphosphoniumhydroxyd. —  $C_6H_{11}NP \cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser. —  $C_6H_{11}NP \cdot Cl + HCl + PtCl_4$ . Blaßgelbe Krystalle. Rhombisch (SELLA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 59). In kochendem Wasser schwer löslich.

Triäthyl-[ $\beta$ -methylamino-äthyl]-phosphoniumhydroxyd  $C_9H_{24}ONP = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht aus Triäthyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit Methylamin; es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Base (A. W. H., *A. Spl.* 1, 295). — Chloroplatinat  $C_9H_{23}NP \cdot Cl + HCl + PtCl_4$ . Nadeln. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Äthylen-trimethylammoniumhydroxyd-triäthylphosphoniumhydroxyd  $C_{11}H_{30}O_2NP = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht aus Triäthyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit Trimethylamin; es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 303). — Chloroplatinat  $C_{11}H_{28}NPCl_2 + PtCl_4$ . Nadeln.

Triäthyl-[ $\beta$ -äthylamino-äthyl]-phosphoniumhydroxyd  $C_{10}H_{26}ONP = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht aus Triäthyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumbromid und Äthylamin; es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 296). — Chloroplatinat  $C_{10}H_{25}NP \cdot Cl + HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). Monoklin-sphenoidisch (SELLA, *A. Spl.* 1, 297).

Triäthyl-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-phosphoniumhydroxyd  $C_{12}H_{30}ONP = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht aus Triäthyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit Diäthylamin; es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 302). — Chloroplatinat  $C_{12}H_{28}NP \cdot Cl + HCl + PtCl_4$ . Tafeln.

## 2. Hydroxyphosphine.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot PH \cdot OH$  bzw.  $R \cdot PH_2O$ .)

Die hierher gehörigen Verbindungen sind bisher nur in Form ihrer Alkylderivate vom Typus  $R_3PO$  (Trialkylphosphinoxyde) bekannt.

### 1. Methylhydroxyphosphin, Methylphosphinoxyd $CH_3OP = CH_3 \cdot PH \cdot OH$ bzw. $CH_3 \cdot PH_2O$ .

Trimethylphosphinoxyd  $C_3H_7OP = (CH_3)_3PO$ . B. Aus Trimethylphosphin durch Oxydation an der Luft (CAHOUBS, A. W. HOFMANN, *A.* 104, 30). Beim Erhitzen von Tetramethylphosphoniumhydroxyd (CA., A. W. H.; COLLIE, *Soc.* 53, 636). — *Darst.* Durch Einw. von  $POCl_3$  auf Methylmagnesiumhalogenid in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (PICKARD, KENYON, *Soc.* 89, 264). — Zerfließliche Krystallmasse. F: 137—138°; Kp: 214—215° (korr.) (Co.). —  $2C_3H_7OP + H_2Cr_2O_7$ . Rote Prismen (aus Wasser). F: ca. 204° (P., K.). — Verbindung mit Trichloressigsäure  $C_3H_7OP + CCl_3 \cdot CO_2H$ . Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 67° (P., K.). —  $2C_3H_7OP + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Platten (aus Wasser). F: 94,5°; leicht löslich in heißem Wasser (P., K.). —  $2C_3H_7OP + ZnI_2$ . Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 168°; leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (P., K.). —  $2C_3H_7OP + HI + BiI_3$ . Rote Prismen (aus verd. Jodwasserstoffsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Jodentwicklung; wird von Wasser zersetzt (P., K.). —  $2C_3H_7OP + H_4Fe(CN)_6$ . Farblose Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (P., K.). —  $2C_3H_7OP + H_3Co(CN)_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Farblose Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (P., K.). —  $4C_3H_7OP + 2HCl + PtCl_4$ . Rote pyramidenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 126°; sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (P., K.). —  $3C_3H_7OP + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangefarbene Tafeln und Nadeln (Co.).

Trimethylphosphinsulfid  $C_3H_7SP = (CH_3)_3PS$ . B. Analog Triäthylphosphinsulfid (S. 592) (CAHOUBS, A. W. HOFMANN, *A.* 104, 32). — Prismen (aus Wasser). F: 105°.

Trimethylphosphinselenid  $C_3H_7PSe = (CH_3)_3PSe$ . B. Aus Triäthylphosphin und Selen in Äther (CA., A. W. H., *A.* 104, 33). — Prismen. F: 84°. Schwärzt sich an der Luft unter Abscheidung von Selen.



## 2. Äthylhydroxyphosphin, Äthylphosphinoxyd $C_2H_5OP = C_2H_5 \cdot PH \cdot OH$ bzw. $C_2H_5 \cdot PH_2O$ .

**Triäthylphosphinoxyd**  $C_6H_{15}OP = (C_2H_5)_3PO$ . *B.* Bei der Oxydation des Triäthylphosphins an der Luft, durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd (CAHOURE, A. W. HOFMANN, A. 104, 19). Bei der Einw. von Kali auf das Reaktionsprodukt aus Äthylphosphorigsäuredichlorid  $C_2H_5 \cdot O \cdot PCl_2$  (Bd. I, S. 331) und Zinkdiäthyl (WICHELHAUS, B. 1, 80). Man erhitzt 1 Tl. weißen Phosphor mit 13 Tln. Äthyljodid 24 Stunden auf 175–180°, kocht den Röhreninhalt mit 97%igem Alkohol aus, bis kein Äthyljodid mehr erhalten wird, und destilliert die aus der konz. Lösung ausgeschiedenen Krystalle mit 4 Tln. Ätzkali (CRAFTS, SILVA, Soc. 24, 629; J. 1871, 764; vgl.: CARIUS, A. 137, 119; MASSON, KIRKLAND, Soc. 55, 141). — *Darst.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Äthylmagnesiumhalogenid in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (PICKARD, KENYON, Soc. 89, 264). — Farblose und geruchlose Nadeln. *F:* 51,9° (Cr., Si.), 52,9° (PEBAL, A. 120, 187). *Kp:* 242,8–243° (Cr., Si.). Wenig flüchtig mit Wasserdampf (Cr., Si.). In Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löslich, weniger löslich in Äther; wird aus der wäßr. Lösung durch Kali gefällt (Ca., A. W. H.). — Ist sowohl gegen gewöhnlichen Sauerstoff wie gegen Ozon indifferent (ENGLER, WILD, B. 30, 1673). Gibt, mit Natrium erwärmt, nach CAHOURE, A. W. HOFMANN (A. 104, 20) Triäthylphosphin, während es nach CRAFTS, SILVA (Soc. 24, 634) nicht von Natrium reduziert wird. —  $C_6H_{15}OP + (C_2H_5)_3PCl_2$ . *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff über geschmolzenes Triäthylphosphinoxyd (A. W. H., A. Spl. 1, 19; vgl. Cr., Si., J. 1871, 766). Zerfließliche Krystallmasse. —  $2C_6H_{15}OP + H_2Cr_2O_7$ . Haarfeine Nadeln. *F:* 100–102° (Pr., K.). — Verbindung mit Brenztraubensäure  $C_6H_{15}OP + 2C_3H_4O_3$ . Farblose Prismen (aus Alkohol). *F:* 75–77° (Pr., K.). —  $C_6H_{15}OP + CuCl_2$ . Hellbraune Prismen (aus Alkohol). *F:* 233°; wird von Wasser zersetzt (Pr., K.). —  $2C_6H_{15}OP + CuSO_4$ . Grüne vierseitige Prismen (Pe.). —  $2C_6H_{15}OP + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Platten. *F:* 54–56°; ziemlich schwer löslich in Wasser (Pr., K.). —  $2C_6H_{15}OP + ZnI_2$ . Krystalle. Monoklin-prismatisch (SELLA, A. Spl. 1, 12; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 44). *F:* 99° (A. W. H., A. Spl. 1, 12). —  $2C_6H_{15}OP + HI + HgI_2$ . Gelbe Nadeln. *F:* 32–33° (Pr., K.). —  $2C_6H_{15}OP + HI + BiI_3$ . Rote Prismen (aus verd. Jodwasserstoffsäure). Zersetzt sich bei 130° (Pr., K.). —  $2C_6H_{15}OP + H_4Fe(CN)_6$ . Mikrokristallinisches Pulver, das an feuchter Luft grün wird (Pr., K.). —  $2C_6H_{15}OP + H_3Co(CN)_6 + 4H_2O$ . Prismatische Krystalle (aus Wasser). *F:* 174° (Pr., K.). —  $3C_6H_{15}OP + (C_2H_5)_3PCl_2 + PtCl_4$ . *B.* Aus Triäthylphosphinoxyd und  $PtCl_4$  in Alkohol (A. W. H., A. Spl. 1, 16). Orangerote Tafeln. Monoklin-prismatisch (SELLA, A. Spl. 1, 17; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 44).

**Triäthylphosphinsulfid**  $C_6H_{15}SP = (C_2H_5)_3PS$ . *B.* Aus Triäthylphosphin und Schwefelblumen in Äther (CAHOURE, A. W. HOFMANN, A. 104, 23). Aus Triäthylphosphin und Äthylmercaptan bei Luftzutritt (A. W. H., A. Spl. 1, 24). Aus der Verbindung  $(C_2H_5)_3P \begin{smallmatrix} CS \\ S \end{smallmatrix}$  (S. 586) bei längerem Aufbewahren, beim Kochen mit  $Ag_2O$  in Alkohol, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (H., A. Spl. 1, 31). — Prismen. Hexagonal (SELLA, A. Spl. 1, 22; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 42). *F:* 94° (Ca., A. W. H.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Ca., A. W. H.).

**Triäthylphosphinsulfid-jodmethylat**  $C_7H_{13}ISP = (C_2H_5)_3PS + CH_3I$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, HIBBERT, B. 40, 1509. — *B.* Aus Triäthylphosphinsulfid und Methyljodid bei mehrstündigem Stehen (HA., Hr., B. 40, 1515). — Farblos. *F:* 123°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Elektr. Leitfähigkeit: HA., Hr. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder unter 0° mit Alkali unter Bildung von Mercaptan und Triäthylphosphinoxyd.

**Triäthylphosphinselenid**  $C_6H_{15}PSe = (C_2H_5)_3PSe$ . *B.* Aus Triäthylphosphin und Selen in Äther (CAHOURE, A. W. HOFMANN, A. 104, 26). — Krystalle. *F:* 112°.

## 3. Propylhydroxyphosphin, Propylphosphinoxyd $C_3H_7OP = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH \cdot OH$ bzw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH_2O$ .

**Trip propylphosphinoxyd**  $C_9H_{21}OP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3PO$ . *Darst.* In eine gut gekühlte, verd. äther. Lösung von Propylmagnesiumbromid wird die berechnete Menge Phosphoroxychlorid eingetropft; dann wird mit Wasser und Salzsäure zersetzt, alkalisch gemacht und aus einer Kupferflasche destilliert (PICKARD, KENYON, Soc. 89, 264). — Hygroscopische Nadeln. *F:* 36°. *Kp*<sub>760</sub>: 260–265°. —  $2C_9H_{21}OP + H_2Cr_2O_7$ . Krystalle. *F:* 164° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. —  $2C_9H_{21}OP + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Platten (aus Wasser). *F:* 67–69°. —  $2C_9H_{21}OP + HI + HgI_2$ . Gelbe Nadeln. *F:* 52–54°. —  $2C_9H_{21}OP + H_4Fe(CN)_6$ . Farblose Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. —  $2C_9H_{21}OP + H_3Co(CN)_6 + 6H_2O$ . Gelbe kubische Krystalle (aus Wasser). *F:* 119°. —  $6C_9H_{21}OP + 2HCl + PtCl_4$ . Hellbraune Flocken. *F:* 92–93°. Sehr leicht löslich in Wasser.

**4. Isoamyl-hydroxyphosphin, Isoamylphosphinoxid**  $C_5H_{11} \cdot PH \cdot OH$  bzw.  $C_5H_{11} \cdot PH_2O$ .

**Triisoamylphosphinoxid**  $C_{15}H_{33}OP = (C_5H_{11})_3PO$ . B. Aus Triisoamylphosphin durch Oxydation mit Luft (A. W. HOFMANN, B. 6, 298). — Krystallinisch. F: 60—65° (A. W. H., B. 6, 306).

### 3. Phosphinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus  $R \cdot P^{III}(OH)_3$  bzw.  $R \cdot P^VH(:O) \cdot OH$ .]

*Vorbemerkung.* In der Literatur werden die Verbindungen  $R \cdot P(OH)_3$  bzw.  $R \cdot PH(:O) \cdot OH$  als Alkylphosphinigsäuren bezeichnet, inkonsequenterweise aber die Verbindungen  $(R)(R')PO \cdot OH$  als Dialkylphosphinsäuren, während die Dialkylphosphinigsäuren heißen sollten. Im folgenden werden für die Dialkylverbindungen beide Namen benützt.

#### A. Monophosphinigsäuren der Kohlenwasserstoffe.

**1. Methanphosphinigsäure, Methylphosphinigsäure**  $CH_3O_2P = CH_3 \cdot P(OH)_2$  bzw.  $CH_3 \cdot PH(:O) \cdot OH$ .

**Dimethylphosphinigsäure, „Dimethylphosphinsäure“**  $C_2H_7O_2P = (CH_3)_2PO \cdot OH$ . B. Durch Oxydation von Dimethylphosphin in salzsaurer Lösung mit Salpetersäure (A. W. HOFMANN, B. 5, 109). — Paraffinartige Krystallmasse. F: 76°. Unzersetzt flüchtig. In Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich. —  $AgC_2H_5O_2P$ . In Wasser leicht lösliche Nadeln.

**Chlorid, „Dimethylphosphinsäurechlorid“**  $C_2H_5OCIP = (CH_3)_2POCl$ . B. Aus „Dimethylphosphinsäure“ mit 1 Mol.-Gew.  $PCl_5$  (A. W. HOFMANN, B. 6, 307). — Krystalle. F: 66°. Kp: 204°. — Liefert mit Wasser oder Alkohol Dimethylphosphinsäure.

**2. Äthanphosphinigsäure, Äthylphosphinigsäure**  $C_2H_7O_2P = C_2H_5 \cdot P(OH)_2$  bzw.  $C_2H_5 \cdot PH(:O) \cdot OH$ . B. Durch Einwirkung von Wasser auf Äthyldichlorphosphin (GUICHARD, B. 32, 1575). — Sirupdicke Flüssigkeit, die in starker Kälte erstarrt. D<sup>19</sup>: 1,2952. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Salze der alkal. Erden, des Bleies und Eisens unlöslich. — Zerfällt beim Erhitzen in Äthylphosphin und Äthylphosphinsäure.

**Diäthylphosphinigsäure, „Diäthylphosphinsäure“**  $C_4H_{11}O_2P = (C_2H_5)_2PO \cdot OH$ . B. Aus Diäthylphosphin durch Oxydation mit Salpetersäure (A. W. HOFMANN, B. 5, 110). — Flüssig. Wird bei -25° nicht fest. —  $AgC_4H_{10}O_2P$ . Verfilzte Nadeln.

**Diäthylldithiophosphinigsäure, „Diäthylldithiophosphinsäure“**  $C_4H_{11}S_2P = (C_2H_5)_2PS \cdot SH$ . B. Durch Einw. von Schwefel auf rohes Diäthylphosphin in Äther unter Eiskühlung, neben dem Persulfid  $C_4H_{10}S_2P_2$  (s. u.) (A. W. HOFMANN, MAHLA, B. 25, 2439). — Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mischbar mit Äther. —  $NH_4C_4H_{10}S_2P$ . F: 193°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $AgC_4H_{10}S_2P$ . Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

**Persulfid aus Diäthylldithiophosphinigsäure**  $C_4H_{10}S_2P_2 = (C_2H_5)_2PS \cdot S \cdot S \cdot PS(C_2H_5)_2$ . B. Aus Diäthylphosphin und Schwefel, neben Diäthylldithiophosphinigsäure (s. o.) (A. W. HOFMANN, MAHLA, B. 25, 2439). — Sechsseitige Säulen (aus  $CS_2$ ). F: 105°. — Löst sich in warmem Schwefelammon, dabei diäthylldithiophosphinigsäures Ammonium liefernd.

#### 3. Phosphinigsäuren $C_3H_7O_2P$ .

**1. Propan-phosphinigsäure-(1), Propylphosphinigsäure**  $C_3H_7O_2P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(OH)_2$  bzw.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH(:O) \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Wasser auf Propyldichlorphosphin (GUICHARD, B. 32, 1575). — Flüssig. D<sup>18</sup>: 1,1418.

2. *Propan-phosphinigsäure*-(2), *Isopropylphosphinigsäure*  $C_3H_7O_2P = (CH_3)_2CH \cdot P(OH)_2$  bzw.  $(CH_3)_2CH \cdot PH(:O) \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Wasser auf Isopropyl-dichlorphosphin (GUICHARD, 32, 1575). — Flüssig. D<sup>15</sup>: 1,1891.

4. *Methylpropan-phosphinigsäure*-(1), *Isobutylphosphinigsäure*  $C_4H_{11}O_2P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot P(OH)_2$  bzw.  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PH(:O) \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Wasser auf Isobutyl-dichlorphosphin (GUICHARD, B. 32, 1576). — Flüssig. D<sup>20</sup>: 1,074.

5. *Isoamylphosphinigsäure*  $C_5H_{13}O_2P = C_5H_{11} \cdot P(OH)_2$  bzw.  $C_5H_{11} \cdot PH(:O) \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Wasser auf Isoamyl-dichlorphosphin (GUICHARD, B. 32, 1576). — Flüssig. D<sup>20</sup>: 1,0613. — Zerfällt bei 60—135° in Isoamylphosphin und Isoamylphosphinsäure. —  $NH_4C_5H_{11}O_2P$ . Feinkrystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Fe(C_5H_{11}O_2P)_2$ . Weißer Niederschlag.

## B. Phosphinigsäuren der Oxy-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Phosphinigsäuren sind.)

Oxyalkylphosphinigsäuren  $R \cdot CH(OH) \cdot PO_2H_2$  bzw.  $(R)(R')C(OH) \cdot PO_2H_2$  und Bis-oxyalkyl-phosphinigsäuren  $[R \cdot CH(OH)]_2PO \cdot OH$  bzw.  $[(R)(R')C(OH)]_2PO \cdot OH$  sind bei den entsprechenden Oxoverbindungen  $R \cdot CHO$  bzw.  $(R)(R')CO$  eingeordnet, z. B. Oxyisopropyl-phosphinigsäure  $(CH_3)_2C(OH) \cdot PO_2H_2$  unter den Derivaten des Acetons, Bd. I, S. 651—652.

## C. Phosphinigsäure einer Oxo-Verbindung.

(Verbindung, die zugleich Keton und Phosphinigsäure ist.)

**Phosphinigsäure des Propanons**  $C_3H_6O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**Propanonphosphinigsäure, Acetonylphosphinigsäure**  $C_3H_6O_2P = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot P(OH)_2$ . B. Bleibt bei der Destillation von Aceton mit Jod und Phosphor zurück (MULDER, J. 1864, 329). —  $Ba(C_3H_6O_2P)_2$ . Amorph, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

## 4. Phosphinsäuren.

[Verbindungen vom Typus  $R \cdot P(OH)_4$  bzw.  $R \cdot PO(OH)_3$ .]

### A. Monophosphinsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. **Methanphosphinsäure, Methylphosphinsäure**  $CH_3O_2P = CH_3 \cdot PO(OH)_2$ . B. Man leitet Methylphosphin in rauchende Salpetersäure und verdunstet die Lösung im Wasserbade (A. W. HOFMANN, B. 5, 105). Der Diphenylester entsteht, wenn man Triphenylphosphit mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid 48 Stdn. im Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge schüttelt; man verseift den Ester durch alkoh. Kalilauge oder rauchende Salpetersäure (MICHAELIS, KÄHNKE, B. 31, 1050). Durch 12-stdg. Erhitzen von Triäthylphosphit mit Methyljodid auf 220°, neben Äthyljodid und Äthylen, sowie geringen Mengen phosphoriger Säure und Phosphorsäure (M., K., B. 31, 1054). — Hygroskopische Krystalle. F: 105° (A. W. H.). Verflüchtigt sich z. T. unzersetzt (A. W. H.).

Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (A. W. H.). Königswasser ist ohne Wirkung auf die Säure (A. W. H.). —  $\text{Ag}_3\text{CH}_3\text{O}_3\text{P}$ . Amorpher Niederschlag (A. W. H.). —  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{O}_3\text{P})_2$ . Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Leicht löslich in Wasser (A. W. H.). —  $\text{PbCH}_3\text{O}_3\text{P}$ . Niederschlag. Nahezu unlöslich in Wasser (A. W. H.).

**Methylphosphinsäure-diäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P} = \text{CH}_3 \cdot \text{PO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Bei der Einw. von Methyljodid auf Triäthylphosphit bei Zimmertemperatur (ABBUSOW, *JK.* 38, 687; C. 1906 II, 1640). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{760}$ : 192–194°.  $\text{D}_4^{20}$ : 1,0726;  $\text{D}_4^{25}$ : 1,0508. Leicht löslich in Wasser.

**Methylphosphinsäure-dichlorid**  $\text{CH}_3\text{OCl}_2\text{P} = \text{CH}_3 \cdot \text{POCl}_2$ . B. Aus Methylphosphinsäure mit 2 Mol.-Gew.  $\text{PCl}_5$  (A. W. HOFMANN, *B.* 6, 306). — Krystallinisch. F: 32°. Kp: 163°. — Zerfällt mit Wasser in Methylphosphinsäure und Salzsäure. Reagiert mit Alkohol unter Bildung von Methylphosphinsäure und Äthylchlorid.

**Methylphosphinsäure-bis-diäthylamid**  $\text{C}_6\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{P} = \text{CH}_3 \cdot \text{PO}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ . B. Durch Zers. des Jodmethylats des Phosphorigsäure-äthylester-bis-diäthylamids (S. 130, Zeile 4 v. u.) beim Aufbewahren unter Äther (MICHAELIS, MOTTEK, A. 326, 164). — Farbloses, aromatisch riechendes Öl.  $\text{Kp}_{22}$ : 145–148°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

**Methylphosphinsäure-bis-dipropylamid**  $\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{ON}_2\text{P} = \text{CH}_3 \cdot \text{PO}[\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2]_2$ . B. Aus dem sehr unbeständigen Jodmethylat des Phosphorigsäure-äthylester-bis-dipropylamids beim Aufbewahren in äther. Lösung (MICHAELIS, A. 326, 165). —  $\text{Kp}_{25}$ : 176–180°. Löslich in Äther.

**Jodmethylat des Phosphorigsäure-jodid-bis-diisobutylamids**  $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{I}_2\text{P} = \text{CH}_3 \cdot \text{P}[\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{I}]_2$  (?) s. bei Phosphorigsäure-monophenylester-bis-diisobutylamid, Syst. No. 519.

**Jodmethylat des Phosphorigsäure-tris-dipropylamids**  $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{NIP} = \text{CH}_3 \cdot \text{P}[\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2\text{I}]$  (?) s. S. 147.

**Jodmethylat des Phosphorigsäure-tris-diisobutylamids**  $\text{C}_{25}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{IP} = \text{CH}_3 \cdot \text{P}[\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{I}]$  (?) s. S. 172, Z. 20 v. u.

**2. Äthanphosphinsäure, Äthylphosphinsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{P} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ . B. Aus Äthylphosphin durch Oxydation mit Salpetersäure (A. W. HOFMANN, *B.* 5, 110). Aus Äthylchlorphosphin durch Behandlung mit Wasser und Eindampfen mit rauchender Salpetersäure (MICHAELIS, *B.* 13, 2175). Aus äthylphosphiniger Säure durch Oxydation mit Salpetersäure (GUICHARD, *B.* 32, 1578). Aus Äthylphosphinsäuredichlorid durch Zers. mit Wasser (G.). Aus Orthoäthylphosphinsäure-tetrachlorid mit Wasser (G.). — Hygroskopische Krystalle. F: 44° (A. W. H.). Siedet unzersetzt (A. W. H.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{P}$ . Gelbes Pulver. Unlöslich (A. W. H.).

**Äthylphosphinsäure-diäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{PO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Phosphorigsäurediäthylesters mit Äthyljodid (MICHAELIS, BECKER, *B.* 30, 1006). Aus Äthylphosphinsäuredichlorid und Natriumäthylat (M., B.). — Wasserhelle, nach Äpfeln riechende Flüssigkeit.  $\text{D}_4^{21}$ : 1,025;  $\text{Kp}_{760}$ : 198°;  $\text{Kp}_{20}$ : 90–95°. — Die wäßr. Lösung reduziert  $\text{HgCl}_2$  nicht.

**Äthylphosphinsäure-dichlorid**, „Äthylphosphoroxychlorid“, „Äthylloxylchlorphosphin“,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_2\text{P} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{POCl}_2$ . B. Aus dem Tetrachlorid der Orthoäthylphosphinsäure (s. u.) durch Einwirkung von Wasser (MICHAELIS, *B.* 13, 2175) oder von  $\text{SO}_2$  (M., BECKER, *B.* 30, 1008; GUICHARD, *B.* 32, 1577). — Gelbliche Flüssigkeit von scharfem Geruch. Kp: 175° (M.);  $\text{Kp}_{20}$ : 75–78° (G.).  $\text{D}_4^{20}$ : 1,1883 (G.). — Wird von Wasser in Äthylphosphinsäure übergeführt (G.). Gibt mit Natriumäthylat Äthylphosphinsäure-diäthylester (M., B.).

**Orthoäthylphosphinsäure-tetrachlorid**, „Äthylphosphortetrachlorid“, „Äthyl-tetrachlorphosphin“  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4\text{P} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{PCl}_4$ . B. Durch Einleiten von Chlor in gekühltes Äthylchlorphosphin (MICHAELIS, *B.* 13, 2175; GUICHARD, *B.* 32, 1576). — Gelbliche, phosphorpentachloridähnliche Masse (G.). — Zerfällt bei ca. 135° unter Bildung von Äthylchlorid,  $\text{PCl}_5$  und anderen Produkten (G.; vgl. M.). Zerfließt an der Luft zu Äthylphosphinsäuredichlorid (G.; M.). Bei der Einw. warmen Wassers entsteht Äthylphosphinsäure (G.). Reagiert mit  $\text{SO}_2$  unter Bildung von Äthylphosphinsäuredichlorid (M., BECKER, *B.* 30, 1008).

**Äthylthiophosphinsäure-dichlorid**, „Äthylsulfochlorphosphin“  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{SP} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{PSCl}_2$ . B. Durch 2–3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Äthylchlorphosphin mit 3 Tln. Schwefel auf 120–125° (GUICHARD, *B.* 32, 1578). — Gelbliche Flüssigkeit von anfangs schwachem, dann stark reizendem Geruch.  $\text{Kp}_{20}$ : 80–82°.  $\text{D}_4^{20}$ : 1,3606. — Sehr beständig gegen Wasser. Wird von Alkalien unter Bildung von äthylthiophosphinsäuren Salzen gelöst.

3. Phosphinsäuren  $C_3H_7O_3P$ .

1. *Propan-phosphinsäure*-(1), *Propylphosphinsäure*  $C_3H_7O_3P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$ . B. Aus Propylphosphinigsäure (S. 593) mit Salpetersäure (GUICHARD, B. 32, 1578). Aus Propylphosphinsäuredichlorid mit Wasser (G.). — Hygroskopische Schuppen. F: 66°. In Wasser löslich.

Propylphosphinsäure-diäthylester  $C_7H_{17}O_3P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei der Einw. von Propylbromid auf Phosphorigsäuretriäthylester bei ca. 160° (ARBUSOW, ZH. 38, 687; C. 1906 II, 1640). — Flüssig.  $Kp_{80}$ : 86–88°.  $D_4^{20}$ : 1,0467;  $D_4^{25}$ : 1,0291.

Propylphosphinsäure-dichlorid, „Propyloxychlorphosphin“  $C_3H_7OCl_2P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot POCl_2$ . B. Durch Einw. von  $SO_2$  auf das Tetrachlorid der Orthopropylphosphinsäure, erhalten aus Propyldichlorphosphin mit Chlor (GUICHARD, B. 32, 1577). — Flüssig.  $Kp_{80}$ : 88–90°.  $D^{20}$ : 1,3088.

Propylthiophosphinsäure-dichlorid, „Propylsulfochlorphosphin“  $C_3H_7Cl_2SP = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PSCl_2$ . B. Aus Propyldichlorphosphin durch Erhitzen mit 3 Tln. Schwefel auf 120–125° (GUICHARD, B. 32, 1578). — Flüssig.  $Kp_{80}$ : 95–98°.  $D^{20}$ : 1,2854.

2. *Propan-phosphinsäure*-(2), *Isopropylphosphinsäure*  $C_3H_7O_3P = (CH_3)_2CH \cdot PO(OH)_2$ . B. Aus Isopropylphosphin durch Oxydation mit  $HNO_3$  in salzsaurer Lösung (A. W. HOFMANN, B. 6, 304). Aus Isopropylphosphinigsäure mit  $HNO_3$  (G., B. 32, 1578). Aus Isopropylphosphinsäure-dichlorid mit Wasser (G.). — Schuppen. F: 71° (G.).

Isopropylphosphinsäure-dichlorid, „Isopropyloxychlorphosphin“  $C_3H_7OCl_2P = (CH_3)_2CH \cdot POCl_2$ . B. Durch Einw. von  $SO_2$  auf das Tetrachlorid der Orthoisopropylphosphinsäure, erhalten aus Isopropyldichlorphosphin mit Chlor (GUICHARD, B. 32, 1577). — Flüssig.  $Kp_{80}$ : 82–84°.  $D^{20}$ : 1,3018.

4. *Methylpropan-phosphinsäure*-(1), *Isobutylphosphinsäure*  $C_4H_{11}O_3P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$ . B. Aus Isobutylphosphin durch Oxydation mit Salpetersäure (A. W. HOFMANN, B. 6, 304). Aus Isobutylphosphinigsäure mit Salpetersäure (GUICHARD, B. 32, 1578). Aus Isobutylphosphinsäuredichlorid mit Wasser (G.). — Schuppen. F: 124° (G.). —  $Ag_2C_4H_9O_3P$ . Amorpher Niederschlag (A. W. H.).

Isobutylphosphinsäure-dichlorid, „Isobutyloxychlorphosphin“  $C_4H_9OCl_2P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot POCl_2$ . B. Durch Einw. von  $SO_2$  auf das Tetrachlorid der Orthoisobutylphosphinsäure, erhalten aus Isobutyldichlorphosphin mit Chlor (GUICHARD, B. 32, 1577). — Flüssig.  $Kp_{80}$ : 104–108°.  $D$ : 1,2333.

Isobutylthiophosphinsäure-dichlorid, „Isobutylsulfochlorphosphin“  $C_4H_9Cl_2SP = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PSCl_2$ . B. Aus Isobutyldichlorphosphin durch Erhitzen mit 3 Tln. Schwefel auf 120–125° (GUICHARD, B. 32, 1578). — Flüssig.  $Kp_{80}$ : 110–113°.  $D^{20}$ : 1,2515.

5. *Isoamylphosphinsäure*  $C_5H_{13}O_3P = C_5H_{11} \cdot PO(OH)_2$ . B. Aus Isoamylphosphin durch Oxydation mit Salpetersäure (A. W. HOFMANN, B. 6, 305). Durch Erhitzen von Isoamylphosphinigsäure auf 60–135°, neben Isoamylphosphin (GUICHARD, B. 32, 1575). Durch Einw. von Wasser auf Isoamylphosphinsäuredichlorid (G., B. 32, 1578). — Blättchen. F: 160° (A. W. H.), 166° (G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem und in Alkohol (A. W. H.). —  $Ag_2C_5H_{11}O_3P$ . Amorph (A. W. H.).

Isoamylphosphinsäure-anhydrid, „Phosphinopentan“  $C_5H_{11}O_2P = C_5H_{11} \cdot PO_2$ . B. Durch Kochen von Isoamylphosphinsäuredichlorid mit Isoamylphosphinsäure in Petroläther (G., B. 32, 1580). — Krystalle. F: 122°. Leicht löslich in Benzol, wenig in Petroläther.

Isoamylphosphinsäure-dichlorid, „Isoamyloxychlorphosphin“  $C_5H_{11}OCl_2P = C_5H_{11} \cdot POCl_2$ . B. Durch Einw. von  $SO_2$  auf das Tetrachlorid der Orthoisoamylphosphinsäure, erhalten aus Isoamyldichlorphosphin mit Chlor (GUICHARD, B. 32, 1577). — Flüssig.  $Kp_{85}$ : 122–125°.  $D^{20}$ : 1,1883.

Isoamylthiophosphinsäure-O-O'-diäthylester  $C_9H_{21}O_4SP = C_5H_{11} \cdot PS(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Einw. alkoh. Natriumäthylatlösung auf Isoamylthiophosphinsäuredichlorid (GUICHARD, B. 32, 1581). — Hellgelbe Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Siedet bei 250–255° nicht ganz unzersetzt.  $D^{20}$ : 0,9848.

Isoamylthiophosphinsäure-dichlorid, „Isoamylsulfochlorphosphin“  $C_5H_{11}Cl_2SP = C_5H_{11} \cdot PSCl_2$ . B. Aus Isoamyldichlorphosphin durch Erhitzen mit Schwefel (GUICHARD, B. 32, 1578). — Flüssig.  $Kp_{80}$ : 130–132°.  $D^{20}$ : 1,1771.

**6. Heptan-phosphinsäure-(1), n-Heptyl-phosphinsäure**  $C_7H_{17}O_3P = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy-n-heptyl-phosphinsäure (Bd. I, S. 699) mit 10 Tln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf  $200^\circ$  (FOSSEK, *M.* 7, 29). — F:  $106^\circ$ . Quillt in wenig Wasser zu einer Gallerte auf. Löslich in Alkohol, Äther, Petroläther.

## B. Phosphinsäuren der Oxy-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Phosphinsäuren sind.)

Oxyalkylphosphinsäuren  $R \cdot CH(OH) \cdot PO(OH)_2$  bzw.  $(R)(R')C(OH) \cdot PO(OH)_2$  sind bei den entsprechenden Oxoverbindungen  $R \cdot CHO$  bzw.  $(R)(R')CO$  eingeordnet, z. B. Oxyisopropyl-phosphinsäure  $(CH_3)_2C(OH) \cdot PO(OH)_2$  unter den Derivaten des Acetons, Bd. I, S. 652–653.

## C. Phosphinsäure einer Oxo-Verbindung.

(Verbindung, die zugleich Keton und Phosphinsäure ist.)

**Phosphinsäure des 2-Methyl-pentanons-(4)**  $C_6H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**2-Methyl-pentanon-(4)-phosphinsäure-(3),  $\beta$ -Oxo- $\delta$ -methyl-pentan- $\gamma$ -phosphinsäure, [ $\alpha$ -Isopropyl-acetonyl]-phosphinsäure, „Diacetonphosphinsäure“**  $C_6H_{12}O_4P = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot PO(OH)_2$ . B. Beim Übergießen von Diacetonphosphorchlorür (Bd. I, S. 648) mit Wasser (MICHAELIS, *B.* 17, 1274; 18, 902). — Feine Nadeln mit  $1H_2O$  (aus Wasser). F:  $63-64^\circ$ . Wird bei  $100-110^\circ$  wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther. — Wird von rauchender Salpetersäure zu Propan- $\beta$ -carbonsäure- $\alpha$ -phosphinsäure  $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$  oxydiert. Beim Erwärmen mit Bromwasser wird aller Phosphor abgespalten. —  $NH_4C_6H_{11}O_4P$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $(NH_4)_2C_6H_{11}O_4P + NH_4C_6H_{11}O_4P + 2H_2O$ . Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $KC_6H_{11}O_4P + C_6H_{13}O_4P$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $KC_6H_{12}O_4P$ . Zerfließliches Gummi. Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $Ag_2C_6H_{11}O_4P$ . Niederschlag. —  $MgC_6H_{11}O_4P + 6H_2O$ . Blättchen. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $Ba(C_6H_{12}O_4P)_2 + 2H_2O$ . Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $BaC_6H_{11}O_4P + 4\frac{1}{2}H_2O$ . —  $BaC_6H_{11}O_4P + 6H_2O$ . Tafeln. Rhombisch-bipyramidal (ARZRUNI, *B.* 18, 904; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 452). Wird erst bei  $170^\circ$  wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. —  $PbC_6H_{11}O_4P$ . Niederschlag. —  $2PbC_6H_{11}O_4P + PbO$ . Pulver.

**Oxim**  $C_6H_{14}O_4NP = (CH_3)_2CH \cdot CH[C(:N \cdot OH) \cdot CH_3] \cdot PO(OH)_2$ . B. Bei 6-stdg. Kochen einer wäbr. Lösung von „Diacetonphosphinsäure“ mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $Na_2CO_3$  (MICHAELIS, *B.* 18, 906). — Krystalle (aus Wasser). F:  $169-170^\circ$  (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, etwas schwerer in Äther.

## D. Phosphinsäure einer Carbonsäure.

(Verbindung, die zugleich Carbonsäure und Phosphinsäure ist.)

**Phosphinsäure der Methylpropansäure**  $C_4H_8O_3 = HO_2C \cdot CH(CH_3)_2$ .

**Methylpropansäure-phosphinsäure-(3), Propan- $\beta$ -carbonsäure- $\alpha$ -phosphinsäure**  $C_4H_8O_4P = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$ . B. Beim Erwärmen von „Diacetonphosphinsäure“ mit rauchender Salpetersäure; man reinigt die Säure mittels ihres Bariumsalzes

(MICHAELIS, *B.* 18, 906). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. —  $\text{Ag}_3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{P}$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{P})_2$  (bei  $180^\circ$ ). Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und noch schwerer in heißem.

## 5. Phosphoranalogen eines Hydrazins.

Als Bis-dimethylphosphor  $(\text{CH}_3)_2\text{P} \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_2$  ist vielleicht der

Dimethylphosphor  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{P})_x$  aufzufassen. *B.* Neben Trimethylphosphin beim Überleiten von Methylchlorid über erhitztes Phosphorcalcium (THÉNARD, *Berzelius' Jahresber.* 26, 598; *J.* 1847/48, 645). Aus Phosphornatrium und Methyljodid (A. W. HOFMANN, CAHOUS, *A.* 104, 4). — Übelriechende Flüssigkeit. Kp:  $250^\circ$ ; entzündet sich an der Luft; unlöslich in Wasser (T.). — Geht durch Oxydation in eine Säure über (T.). Mit Salzsäure tritt zunächst Verbindung und dann Zers. zu Trimethylphosphoniumchlorid und der Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{P}_4$  (gelbes geruchloses Pulver) ein (T.).

---

## XX. C-Arsen-Verbindungen.

### 1. Arsine.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot AsH_3$ .)

#### A. Monoarsine.

##### 1. Monoarsine $C_nH_{2n+3}As$ .

1. Arsinomethan, Methylarsin  $CH_3As = CH_3 \cdot AsH_3$ . B. Durch Reduktion von methylarsinsaurem Natrium mit amalgamiertem Zinkstaub in alkoh.-salzsaurer Lösung in einem völlig aus Glas bestehenden, mit Wasserstoff gefüllten Apparat (PALMER, DEHN, B. 34, 3595). Entsteht auch durch Reduktion von Methylchlorarsin (S. 601) (P., D.; vgl. D., Am. 33, 117). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ :  $+2^\circ$ ;  $Kp_{100}$ :  $+17^\circ$  (P., D.). Bildet an der Luft dicke Nebel (P., D.). In jedem Verhältnis in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff löslich; 1 Million Tle. Wasser lösen 85 Tle. (D., Am. 33, 122). — Zersetzt sich bei 3-stdg. Erhitzen auf  $310^\circ$  unter Bildung von Methan, Wasserstoff und Arsen (D., Am. 40, 117). Vereinigt sich mit Sauerstoff zu Methylarsenmonoxyd (S. 610) oder Methylarsinsäure (S. 613) (P., D., B. 34, 3597; D., Am. 33, 124). Methylarsinsäure entsteht auch bei der Oxydation mit Salpetersäure, Silbernitratlösung oder wäbr. Jodlösung (D., Am. 33, 125). Beim Einleiten von Methylarsin in eine Lösung von Brom in  $CS_2$  entsteht Arsentribromid (D., Am. 33, 126). Mit alkoh. Jodlösung bildet sich Methylarsendijodid (S. 601) (P., D., B. 34, 3598; D., Am. 33, 126). Methylarsin besitzt bei gewöhnlicher Temp. gegenüber Chlorwasserstoff kaum merkliches Salzbildungsvermögen (D., Am. 33, 126). Einw. von HI bei  $100^\circ$ : D., WILLIAMS, Am. 40, 107. Beim Erhitzen von Methylarsin mit überschüssigem Methyljodid auf  $110^\circ$  entsteht Tetramethylarsoniumjodid (D., Am. 33, 129). Bei der Reaktion zwischen Propyljodid und gasförmigem Methylarsin bei  $100^\circ$  erfolgt partiell Bildung von Methylpropylarsoniumjodid (D., WILLIAMS, Am. 40, 107). Bei der Reaktion zwischen Methylarsenoxyd und Methylarsin entsteht eine rote Verbindung (D., W., Am. 40, 108). — Methylarsin riecht unangenehm und durchdringend, ähnlich dem Kakodyl; es ist sehr giftig (D., Am. 33, 122).

Dimethylarsin, Kakodylwasserstoff  $C_2H_5As = (CH_3)_2AsH$ . B. Beim Eintragen von Kakodylchlorid (S. 607) in ein Gemenge aus platinierterm Zink, Alkohol und Salzsäure (PALMER, B. 27, 1378). Durch Reduktion von rohem Kakodyloxyd (Gemisch von Kakodyl und Kakodyloxyd) mit platinierterm Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (DEHN, WILCOX, Am. 35, 3). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich an der Luft oberhalb  $10^\circ$ , aber nicht unterhalb  $0^\circ$  entzündet (D., W.).  $Kp_{760}$ :  $35,6^\circ$ ;  $Kp$  unter 1,74 Atm. Druck:  $55^\circ$ ;  $D_4$ : 1,213 (D., W.). Mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol in jedem Verhältnis mischbar (D., W.). — Dimethylarsin zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $335^\circ$  unter Bildung eines brennbaren Gases und einer schwarzen metallisch aussehenden Verbindung  $(CH_3As)_x$  (D., W., Am. 35, 8). Bei der Einw. von Sauerstoff auf Dimethylarsin können entstehen: eine rote Verbindung, eine schwarze Verbindung  $(CH_3As)_x$ , metallisches Arsen, Arsenoxyd, Kakodyl, Kakodyloxyd, Kakodylsäure, Äthan und  $CO_2$  (D., W., Am. 35, 10). Dimethylarsin wird von den Oxyden des Stickstoffs oxydiert zu Kakodyl, Kakodyloxyd oder Kakodylsäure (D., W., Am. 35, 25). Dimethylarsin fällt aus Silbernitratlösung



Silber aus (PALMER, *B.* 27, 1379). Verhalten zu anderen Oxydationsmitteln: D., W., *Am.* 35, 28. Reagiert mit Chlor unter Bildung von Methylchlorarsin (S. 601) (D., W., *Am.* 35, 16). Mit Brom entstehen  $(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}$  (Kakodylbromid) und  $(\text{CH}_3)_3\text{AsBr} + \text{HBr}$  (S. 607) (D., W., *Am.* 35, 14). Dimethylarsin addiert bei  $-10^\circ$  1 Mol.-Gew. HBr; das Additionsprodukt zerfällt sich oberhalb  $-10^\circ$  in Kakodylbromid und Wasserstoff; dieselben Produkte entstehen beim Erhitzen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. 45%iger Bromwasserstoffsäure auf  $125^\circ$ ; das Verhalten gegen HI ist ähnlich (D., W., *Am.* 35, 22). Bei der Einw. von Schwefel auf Dimethylarsin können entstehen: Kakodylsulfid (S. 608), Kakodyldisulfid (S. 609) und Trimethylarsinsulfid (S. 609) (D., W., *Am.* 35, 36). Dimethylarsin reagiert mit flüssigem Schwefeldioxyd lebhaft unter Bildung von Kakodyldisulfid, Methylarsensulfid, Trimethylarsinsulfid und Kakodylsäure (D., W., *Am.* 35, 38). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Dimethylarsin entstehen Dimethylarsinsulfat, Kakodylsäure und Kakodylsulfid (D., W., *Am.* 35, 24). Die Einw. von Arsentrioxyd auf Dimethylarsin liefert ein rotbraunes Produkt  $(\text{CH}_3\text{As})_x$ ; bei der Einw. von Arsentrichlorid entsteht  $(\text{CH}_3\text{As})_x$  neben Kakodylchlorid (D., *Am.* 40, 126). Dimethylarsin vereinigt sich mit Acetyljodid zu einem Additionsprodukt, das unter Bildung von Kakodyljodid und Acetaldehyd zerfällt (D., *Am.* 40, 124). Reagiert mit Chlorameisensäureester unter Bildung von Kakodylchlorid (D., *Am.* 40, 125). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{As} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . B. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Dimethylarsin (D., W., *Am.* 35, 24). Prismatische Krystalle. Zersetzt sich langsam an der Luft, schnell in Berührung mit Wasser.

Trimethylarsin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{As} = (\text{CH}_3)_3\text{As}$ . B. Aus  $\text{AsCl}_3$  und Zinkdimethyl (CAHOUS, A. W. HOFMANN, *C. r.* 41, 834; *J.* 1855, 538). In kleiner Menge aus Methyljodid und Arsenatrium (CAHOUS, RICHE, A. 92, 361). Bei der Destillation von Tetramethylarsoniumjodid oder seinen Doppelsalzen mit Ätzkali (CAHOUS, A. 112, 230; 122, 204). Aus Kakodyl bei 2-stdg. Erhitzen auf  $340^\circ$  (DEHN, WILLIAMS, *Am.* 40, 120). — *Darst.* Zu einer äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid (aus 12,2 g Mg, 71 g Methyljodid und 200–300 ccm Äther) fügt man bei  $-20^\circ$  eine Lösung von 50 g Arsentribromid in 100 ccm Äther langsam hinzu, worauf man das Reaktionsgemisch im Kohlendioxyd-Strom aus dem Wasserbade destilliert; Ausbeute über 70% (HIBBERT, B. 39, 161). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: ca.  $70^\circ$  (C., A. 122, 338). — Absorbiert an trockener Luft allmählich Sauerstoff unter Bildung von Trimethylarsinoxyd (C., A. 112, 230; A. 122, 205). Verbindet sich auch direkt mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod (C., A. 112, 231). Destilliert man Gemische von Trimethylarsin mit 1, 2 oder 3 Mol.-Gew. Jod, so werden 1 bzw. 2 bzw. 3 Methylgruppen durch Jod ersetzt und die Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{AsI}_2$  bzw.  $\text{AsI}_3$  erhalten (C., A. 122, 218). Mit Methyljodid verbindet sich Trimethylarsin leicht und bildet Tetramethylarsoniumjodid (C., A. 122, 197). — Sehr giftig (HIBBERT). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{As} + \text{HgCl}_2$ . Weiße Blättchen (aus Wasser) (D., W.).

Trimethylarsinoxyd  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OAs} = (\text{CH}_3)_3\text{AsO}$  s. S. 608.

Trimethylarsindibromid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}_2\text{As} = (\text{CH}_3)_2\text{AsBr}_2$  s. S. 608.

Tetramethylarsoniumhydroxyd  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OAs} = (\text{CH}_3)_4\text{As}\cdot\text{OH}$ . B. Eine Doppelverbindung des Jodids mit  $\text{AsI}_3$  erhält man beim Erhitzen von gepulvertem gewöhnlichem Arsen mit Methyljodid auf  $160$ – $200^\circ$  (CAHOUS, A. 122, 198; vgl. BÜRG, A. *Ph.* 56, 101). Schon bei gewöhnlicher Temp. oder auf dem Wasserbade entsteht das Jodid durch Einw. von Methyljodid auf gefälltes Arsen, neben Methylarsendijodid (als Hauptprodukt), Arsentrijodid und etwas Kakodyljodid (AUGER, *C. r.* 145, 809). Das Jodid entsteht ferner neben wenig Kakodyl und Trimethylarsin bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{I}$  auf Arsenatrium (CAHOUS, RICHE, A. 92, 361). Doppelverbindungen des Jodids mit den entsprechenden Metalljodiden werden erhalten durch Erhitzen von  $\text{CH}_3\text{I}$  mit Arsenquecksilber auf  $180^\circ$  (MANNHEIM, A. 341, 215; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* 237, 137), mit Arsenzink auf  $160$ – $170^\circ$  oder mit Arsencadmium auf  $170$ – $180^\circ$  (C., A. 122, 199, 200). Tetramethylarsoniumjodid kann auch durch 8-stdg. Erhitzen von Methylarsin mit überschüssigem  $\text{CH}_3\text{I}$  in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre auf  $110^\circ$  erhalten werden (DEHN, *Am.* 33, 129). Neben Kakodyljodid entsteht es aus Kakodyl und  $\text{CH}_3\text{I}$  unter lebhafter Erwärmung:  $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{CH}_3\text{I} = (\text{CH}_3)_4\text{AsI} + (\text{CH}_3)_2\text{AsI}$  (C., A. 122, 207). Man kocht eine konz. wäsr. Lösung von Kakodylsäure und überschüssigem Natriumhypophosphit mit  $\text{CH}_3\text{I}$  und etwas Salzsäure etwa einen Tag im  $\text{CO}_2$ -Strom (AUGER, *C. r.* 142, 1153). Behandelt man die Doppelverbindungen des Jodids mit  $\text{AsI}_3$ ,  $\text{ZnI}_2$  und  $\text{CdI}_2$  mit heißer konz. Kalilauge, so bleibt das Jodid ungelöst zurück (C., A. 122, 198). Die freie Base  $(\text{CH}_3)_4\text{As}\cdot\text{OH}$  erhält man aus dem Jodid oder seiner Doppelverbindung mit  $\text{HgI}_2$  durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd (C., R., A. 92, 361; MA., A. 341, 211).

Zerfließliche Tafeln. Reagiert stark alkalisch (CAHOUS, RICHE, A. 92, 361). Elektrische Leitfähigkeit: BRÉDIE, *Ph. Ch.* 13, 301. Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. *ch.* [8] 9, 84. Das Jodid sowie die Doppelsalze mit  $\text{AsI}_3$ ,  $\text{ZnI}_2$  und  $\text{CdI}_2$  liefern bei der Destillation mit festem Kali Trimethylarsin (C., A. 122, 199, 200). Physiologische Wirkung des Jodids: BÜRG, A. *Ph.* 56, 101. — Salze  $(\text{CH}_3)_4\text{As}\cdot\text{Ac}$  (C., R., A. 92, 362). —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{As}\cdot\text{Br}$ . Sehr

zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (C., A. 122, 208). —  $C_4H_{12}As \cdot I$ . Tafeln oder Würfel. Färbt sich im Licht langsam rotbraun (Bü., A. *Ph.* 56, 103). Leicht löslich in Wasser (Bü.; MA., A. 341, 196); die Lösung ist ziemlich beständig (Bü.). Löslich in Alkohol; unlöslich in Äther (Bü.; MA.) und Chloroform (Bü.). Zersetzt sich bei 170–180° (MA.). Fällung durch die Alkaloidreagenzien: Bü. Verbindet sich mit Jod zu  $C_4H_{12}As \cdot I + I_2$  (C., A. 116, 365; A. 122, 214). —  $C_4H_{12}As \cdot I + I_2$ . Metallglänzende braune Prismen. Schwer löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Methyljodid und Kakodyljodid (C., A. 116, 366; 122, 215). —  $(C_4H_{12}As)_2SO_4$ . Zerfließliche Krystalle (C., R., A. 92, 362). —  $C_4H_{12}As \cdot NO_2$ . Zerfließliche Krystalle (C., R.). —  $C_4H_{12}As \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt oberhalb 233°; sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (MA., A. 341, 198). —  $2C_4H_{12}As \cdot I + ZnI_2$ . Schwach gelbliche Krystalle (C., A. 122, 199). —  $2C_4H_{12}As \cdot I + CdI_2$ . Schwach gelbliche prismatische Nadeln (C., A. 122, 200). —  $C_4H_{12}As \cdot Cl + HgCl_2$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 175–176°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (MA.). —  $C_4H_{12}As \cdot I + HgI_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Sehr leicht löslich in Aceton, sehr wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Äther (MA.). —  $C_4H_{12}As \cdot I + AsI_3$ . Rötliche Nadeln (aus Alkohol). Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol (C., A. 122, 198). —  $2C_4H_{12}As \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250–260°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (MA.).

**Kakodylchlorid**  $C_4H_9ClAs = (CH_3)_3AsCl$  und analoge Kakodylsalze s. S. 607 f.

**As.As-Dichlor-methylarsin, Methylchlorarsin, Methylarsendichlorid**  $CH_3Cl_2As = CH_3 \cdot AsCl_2$ . B. Durch Erwärmen von Kakodyltrichlorid auf 40–50° (BAEYER, A. 107, 269). Entsteht unter Feuererscheinung bei der Einw. von Chlor auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, Am. 35, 16). Durch Überleiten von Chlorwasserstoff über Kakodylsäure (B., A. 107, 272). Durch vorsichtiges Eintragen von Methylarsinsäure in gut gekühltes Phosphor-trichlorid (AUGER, C. r. 142, 1152). — Schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 133° (B.). Ziemlich löslich in Wasser (B.). — Raucht nicht an der Luft und wird von Wasser nicht zersetzt (B.). Absorbiert bei –10° Chlor unter Bildung von kristallisiertem Methylarsentetrachlorid  $CH_3 \cdot AsCl_4$ , das aber schon bei 0° in  $CH_3Cl$  und  $AsCl_3$  zerfällt (B.).  $H_2S$  erzeugt aus dem Dichlorid Methylarsenmonosulfid (B., A. 107, 279). — Greift die Schleimhäute äußerst heftig an und bewirkt Schwellung des Gesichts (B., A. 107, 272).

**As.As-Dijod-methylarsin, Methyljodarsin, Methylarsendijodid**  $CH_3I_2As = CH_3 \cdot AsI_2$ . B. Durch Zusatz von überschüssiger Jodwasserstoffsäure zu einer alkoh. Lösung von Methylarsenmonoxyd (BAEYER, A. 107, 285). Bei der Reduktion von Methylarsentetra-jodid (erhalten aus methylarsinsaurem Natrium und konz. Jodwasserstoffsäure) (S. 613, Z. 8 v. u.) durch  $SO_2$  (KLINGER, KREUTZ, A. 249, 152). Beim Einleiten von Methylarsin in eine alkoh. Jodlösung (PALMER, DEHN, B. 34, 3598; DEHN, Am. 33, 126). Als Hauptprodukt bei der Einw. von  $CH_3I$  auf gefälltes Arsen bei gewöhnlicher oder Wasserbad-Temperatur (AUGER, C. r. 145, 809). Man versetzt ein Gemisch von 200 g methylarsinsaurem Natrium, 250 g Kaliumjodid und 500 g Wasser mit 150 g Salzsäure und sättigt es in der Kälte mit  $SO_2$  (A., C. r. 142, 1151). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 25° (BA.). Verflüchtigt sich oberhalb 200° unzersetzt (BA.). Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und  $CS_2$  (BA.). — Wird durch Jod zu Methylarsinsäure oxydiert (BOUGAULT, C. 1907 II, 1359). Liefert beim Kochen mit trockener Soda in Gegenwart von Benzol Methylarsenmonoxyd (A., C. r. 142, 1152). Wird durch  $H_2S$  in Methylarsenmonosulfid verwandelt (BA.).

**2. Arsinoäthan, Äthylarsin**  $C_2H_5As = C_2H_5 \cdot AsH_2$ . B. Durch Reduktion von äthylarsinsaurem Magnesium mit amalgamiertem Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (DEHN, Am. 33, 143). — Flüssig. Kp: 36°;  $D_{20}^{20}$ : 1,217; 1 Million Tle. Wasser lösen bei 19° 126 Tle. (D., Am. 33, 143). — Zersetzt sich bei 3-stdg. Erhitzen auf 235° unter Bildung von Triäthylarsin, Äthan, Arsen und Wasserstoff (D., Am. 40, 118). Wird durch trockene Luft zu Äthylarsenmonoxyd, durch Salpetersäure und durch Silbernitrat zu Äthylarsinsäure oxydiert (D., Am. 33, 144). Bei der Einw. von Brom in Äther entsteht Äthylidibromarsin (S. 603) (D., WILLIAMS, Am. 40, 108).  $SnCl_4$ ,  $HgCl_2$ ,  $AsCl_3$  und  $SbCl_3$  wirken unter Bildung von Äthylidichlorarsin ein (D., W.). Wird von Salzsäure (D: 1,2) bei 2-stdg. Erhitzen auf 70° nicht verändert (D., W.). Mit konz. Schwefelsäure bildet sich bei gewöhnlicher Temp. ein kristallinisches Sulfat, wahrscheinlich  $2C_2H_5As + H_2SO_4$  (D., Am. 33, 144). Schwefel löst sich in Äthylarsin unter Bildung von Äthylarsenmonosulfid (D., W.). Beim Erhitzen von Äthylarsin mit überschüssigem Äthyljodid auf 110° entsteht Tetraäthylarsoniumjodid (D., Am. 33, 145); Propyljodid und Isopropyljodid reagieren in gleicher Weise (D., W., Am. 40, 112, 113). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol auf 120° entsteht Triäthylarsin-sulfid (D., Am. 33, 146). — Äthylarsin riecht äußerst unangenehm und durchdringend und ist sehr giftig (D.).

**Dimethyläthylarsin**  $C_4H_{11}As = C_2H_5 \cdot As(CH_3)_2$ . *B.* Aus Kakodyljodid und Zink-diäthyl (CAHOURS, A. 122, 219). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von zugleich ekel-erregendem und ätherartigem Geruch.

**Trimethyläthylarsoniumjodid**  $C_4H_{11}As = C_2H_5 \cdot As(CH_3)_2, I$ . *B.* Beim Erhitzen von Äthylarsin mit überschüssigem Methyljodid in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (DEHN, Am. 33, 145). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei  $300^\circ$  zu erweichen und sintert bei  $320^\circ$  stark. Löslich in Wasser, Chloroform und heißem Alkohol; unlöslich in Äther.

**Diäthylarsin**  $C_4H_{11}As = (C_2H_5)_2AsH$ . *B.* Scheint der giftige, arsenhaltige Bestandteil des durch sog. „Arsenpilze“ aus Arsensalzen entwickelten Gases zu sein (BIGINELLI, R. A. L. [5] 9 II, 210).

Verbindung  $C_4H_{11}As + 2HgCl_2(?)$ . *B.* Beim Durchleiten des von Arsenpilzen aus Arsensalzen entwickelten Gases durch salzsaure Mercurichloridlösung (B., R. A. L. [5] 9 II, 212). Farblose Krystalle. Triklin-pinakoidal (TACCOMI; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 45). Erweicht bei  $239-240^\circ$ , zersetzt sich bei  $255-256^\circ$ . Sublimierbar. Wird durch längere Einw. von warmem Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien zersetzt. — Verbindung  $C_4H_{11}As + 2HgNO_3(?)$ . *B.* Beim Durchleiten des von Arsenpilzen entwickelten Gases durch Mercurinitratlösung unter Reduktion des letzteren (B., R. A. L. [5] 9 II, 246). Amorphes gelbes Pulver. Unschmelzbar und unlöslich. Wird von siedendem Wasser nicht zersetzt.

Verbindung  $C_4H_{11}OI_2As_2 = O[AsH(C_2H_5)_2I_2](?)$ . *B.* Man läßt bei Gegenwart von wenig Wasser und von viel Äther festes Alkali auf die Quecksilberchloridverbindung des Diäthylarsins einwirken und behandelt die filtrierte Flüssigkeit sogleich mit einer äther. Jodlösung (BIGINELLI, R. A. L. [5] 9 II, 244). — Hygroskopische gelbe Nadeln. F:  $102^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther.

Verbindung  $C_4H_{11}O_2SAs_2 = O[AsH(C_2H_5)_2]SO_4(?)$ . *B.* Man behandelt das in absol. Alkohol gelöste entsprechende Jodid (s. o.) mit überschüssigem Silbersulfat, filtriert und verdampft den Alkohol im Vakuum (BIGINELLI, R. A. L. [5] 9 II, 244). — Hygroskopische Krystalle. F: ca.  $210^\circ$ .

Verbindung  $C_4H_{11}O_2As_2 + KNO_3 = O[AsH(C_2H_5)_2(OH)]_2 + KNO_3(?)$ . *B.* Aus der Verbindung  $O[AsH(C_2H_5)_2I_2](?)$  in salpetersaurer Lösung durch Behandlung mit Kaliumpermanganat (BIGINELLI, R. A. L. [5] 9 II, 245). — Etwas hygroskopische, nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). F:  $129-131^\circ$ . Reagiert sauer und zersetzt Carbonate.

Verbindung  $C_4H_{11}OAs_2 + 4HgCl_2 = (C_2H_5)_2HAS \cdot O \cdot AsH(C_2H_5)_2 + 4HgCl_2(?)$ . *B.* Bei der Einw. von siedendem Wasser auf die Quecksilberchloridverbindung des Diäthylarsins, neben einer schwer löslichen Verbindung, die bei  $250-251^\circ$  unter Zers. schmilzt (BIGINELLI, R. A. L. [5] 9 II, 242). — Glänzende Schuppen. Zersetzt sich bei ca.  $290^\circ$ . Löslich in Wasser.

**Methyldiäthylarsin**  $C_3H_7As = (C_2H_5)_2As \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyljodarsin und Zink-diäthyl (CAHOURS, A. 122, 220). — Flüssig. Sehr flüchtig. Schwerer als Wasser. — Vereinigt sich direkt mit Chlor, Brom und Jod. Riecht sehr unangenehm.

**Dimethyldiäthylarsoniumhydroxyd**  $C_3H_7OAs = (C_2H_5)_2As(CH_3) \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht leicht bei der Einw. von Äthyljodid auf Kakodyl (CAHOURS, RICHE, A. 92, 362; C., A. 122, 209). Ebenso, aber langsamer entsteht das Bromid aus Äthylbromid und Kakodyl. — Salze.  $C_3H_7As \cdot Cl$ . Sehr zerfließliche Nadeln (C., R.; C.). —  $C_3H_7As \cdot Br$  (C., R.; C.). —  $C_3H_7As \cdot I$ . Prismen (aus Alkohol) (C., R.; C.). —  $C_3H_7As \cdot I + I_2$ . Braune metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol (C.). —  $(C_2H_5)_2As_2SO_4$ . Oktaeder. Löslich in Wasser und Alkohol (C., R.; C.). —  $C_3H_7As \cdot NO_2$ . Zerfließliche Körner (C., R.; C.). —  $2C_3H_7As \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangerote Nadeln (aus 50%igem Alkohol) (C.).

**Triäthylarsin**  $C_6H_{15}As = (C_2H_5)_3As$ . *B.* Neben  $[(C_2H_5)_3As]_2$  bei der Einw. von Äthyljodid auf Arsenatrium (LANDOLT, A. 99, 306, 322). Bei der Destillation von Tetraäthylarsoniumjodid mit festem Ätzkali (CAHOURS, A. 122, 202). Aus Arsentrichlorid und Zink-diäthyl (A. W. HOFMANN, A. 103, 357). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet unter 736 mm nicht ganz unzersetzt bei  $140^\circ$  (L.).  $D_{20}^{25}$ : 1,151 (L.). Raucht an der Luft, entzündet sich aber erst beim Erwärmen (L.). Unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (L.). — Zersetzt sich bei 3-stdg. Erhitzen auf  $265^\circ$  teilweise unter Bildung von  $(C_2H_5)_4As(?)$  und Butan (DEHN, WILLIAMS, Am. 40, 119). Läßt man eine äther. Lösung von Triäthylarsin langsam an der Luft verdunsten, so bleibt Triäthylarsinnoxid zurück (L.). Beim Kochen der äther. Lösung mit Schwefel entsteht Triäthylarsinsulfid (L.). Triäthylarsin addiert in Äther 2 At.-Gew. Jod (L.). Reduziert Silbernitratlösung nicht (L.). —  $C_6H_{15}As + AuCl_3$ . *B.* Aus Goldchlorid und Triäthylarsin in Alkohol (CAHOURS, GAL, C. r. 71, 213; J. 1870, 812). Farblose Prismen. —  $2C_6H_{15}As + PtCl_4$ . *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen aus Triäthylarsin und  $PtCl_4$  in wäßr. Alkohol: einer schwefelgelben, die sich in Alkohol und Äther löst, und einer blaßgelben, die sich in Alkohol löst, in Äther aber

nicht löst (C., G., *C. r.* 71, 210; *J.* 1870, 812). —  $4 \text{C}_2\text{H}_5\text{As} + \text{PtCl}_2$ . *B.* Aus  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{As} + \text{PtCl}_2$  und Triäthylarsin (C., G.). —  $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{As} + \text{PdCl}_2$ . Gelbe Prismen (C., G.).

Triäthylarsinoxyd  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OAs} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsO}$  s. S. 609.

Triäthylarsindihalogenide  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Hg}_2\text{As} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsHg}_2$  s. S. 609.

Methyltriäthylarsoniumjodid  $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{IAs} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}(\text{CH}_3)\text{I}$ . *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Methylarsin mit Äthyljodid in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf  $110^\circ$  (DEHN, *Am.* 33, 129). — Krystalle.

Tetraäthylarsoniumhydroxyd  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{OAs} = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{As}\cdot\text{OH}$ . *B.* Das Jodid entsteht zu 16% bei eintägiger Einw. von Äthyljodid auf gefälltes Arsen bei  $100^\circ$ , neben 60% Äthyljodarsin und 16% Arsentrijodid (AUGER, *C. r.* 145, 809). Erhitzt man gewöhnliches Arsen mit Äthyljodid auf  $180^\circ$ , so entsteht die Doppelverbindung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{As}\cdot\text{I} + \text{AsI}_3$  (CAHOUS, *Richer*, *A.* 92, 364). Äthyljodid wirkt auf Arsenzink oder Arsencadmium bei  $170\text{--}175^\circ$  unter Bildung von Doppelsalzen  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{I} + \text{ZnI}_2$  bzw.  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{I} + \text{CdI}_2$  ein (C., *A.* 123, 200); alle diese Doppelsalze scheiden beim Kochen mit Kalilauge das Jodid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{I}$  als Öl ab (C., *A.* 122, 201). Eine Doppelverbindung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{As}\cdot\text{I} + \text{HgI}_2$  entsteht aus Arsenquecksilber beim Erhitzen mit Äthyljodid auf  $160\text{--}170^\circ$  (MANNHEIM, *A.* 341, 198, 209; vgl. PARTEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* 237, 139). Tetraäthylarsoniumjodid entsteht ferner durch 8-stdg. Erhitzen von Äthylarsin mit überschüssigem Äthyljodid auf  $110^\circ$  in Kohlendioxyd-Atmosphäre (DEHN, *Am.* 33, 145). Aus Triäthylarsin und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  entsteht das Jodid, schneller in der Kälte als in der Wärme (LANDOLT, *A.* 89, 331). Die freie Base erhält man aus dem Jodid durch Silberoxyd (L.). — Weiße Masse von stark alkal. Reaktion, die an der Luft schnell Wasser und  $\text{CO}_2$  anzieht (L.). Treibt aus Ammoniumsalzen schon in der Kälte Ammoniak aus (L.). Das Jodid und seine Doppelverbindungen liefern bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd Triäthylarsin (CAHOUS, *A.* 122, 202). Pharmakologische Wirkung des Jodids: GORNAJA, *A. Ph.* 61, 76.

Salze.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (LANDOLT, *A.* 89, 332). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{Br}$ . Zerfließlich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L., *A.* 92, 371). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{I}$ . Lange Nadeln. Zersetzt sich bei ca.  $160^\circ$  (MANNHEIM, *A.* 341, 198). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L., *A.* 89, 331; MA.). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{I} + \text{I}_2$ . Braune Nadeln (CAHOUS, *A.* 122, 215). F:  $55\text{--}56^\circ$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 336). Zerfällt bei der Destillation in Äthyljodid und Diäthylarsenjodid (C., *A.* 122, 216). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . Körnige Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (L., *A.* 89, 333). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Nadeln. F:  $171^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (MA., *A.* 341, 199). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{I} + \text{ZnI}_2$ . Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol) (C., *A.* 122, 202). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{I} + \text{CdI}_2$ . Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (C., *A.* 122, 203). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $139^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (MA.). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{I} + \text{HgI}_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $112^\circ$ . Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (MA.). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{I} + \text{AsI}_3$ . Rotbraune Tafeln oder rötliche Nadeln (aus Alkohol) (C., *A.* 122, 201). —  $3\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{Cl} + 2\text{BiCl}_3$ . Farblos (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 346). —  $3\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{Br} + 2\text{BiBr}_3$ . Citronengelb (J., *J. pr.* [2] 3, 342). —  $3\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{I} + 2\text{BiI}_3$ . Ziegelrot (J., *J. pr.* [2] 3, 340). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{As}\cdot\text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Orangegelbe Krystalle. Schmilzt unter Zers. bei  $224^\circ$  (MA.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L., *A.* 92, 371; MA.).

As-As-Dichlor-äthylarsin, Äthylidichlorarsin, Äthylarsendichlorid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{As} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{AsCl}_2$ . *B.* Aus Quecksilberdiäthyl und Arsentrichlorid in lebhafter Reaktion (LA COSTE, *A.* 208, 33). Bei der Einw. von Mercurichlorid, Stannichlorid, Phosphorichlorid, Arsentrichlorid oder Antimontrichlorid auf Äthylarsin (DEHN, WILLIAMS, *Am.* 40, 110). — Schwach obstartig riechende Flüssigkeit. Kp:  $156^\circ$ ; ziemlich leicht löslich in Wasser, in jedem Verhältnis in Alkohol, Äther und Benzol (LA C.). — Beim Erwärmen mit mäßig verd. Salpetersäure entsteht Äthylarsinsäure (LA C.). — Reizt sehr heftig die Schleimhäute der Augen und Nase und bewirkt auf der Haut schmerzhaftes Brandblasen (LA C.).

As-As-Dibrom-äthylarsin, Äthylidibromarsin, Äthylarsendibromid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2\text{As} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{AsBr}_2$ . *B.* Bei der Einw. von Brom auf Äthylarsin in Äther (DEHN, WILLIAMS, *Am.* 40, 108). — Öl. Kp:  $192^\circ$ . —  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{AsBr}_2 + \text{PtCl}_4$ . Gelblichweiße Krystalle.

Diäthylarsenjodid  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{IAs} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsI}$  s. S. 609.

As-As-Dijod-äthylarsin, Äthylidijodarsin, Äthylarsendijodid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{As} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{AsI}_2$ . *B.* Bei der Destillation von Diäthylarsenjodid mit 2 At.-Gew. Jod (CAHOUS, *A.* 116, 367). Zu 60% bei eintägiger Einw. von Äthyljodid auf gefälltes Arsen bei  $100^\circ$ , neben 16%  $\text{AsI}_3$  und 16% Tetraäthylarsoniumjodid (AUGER, *C. r.* 145, 809). — Liefert mit Silberoxyd Äthylarsinsäure (C.).

Triäthyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-arsoniumhydroxyd  $C_6H_{10}OBrAs = CH_3 \cdot Br \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht aus Äthylbromid und Triäthylarsin bei  $50^\circ$  (A. W. HORMANN, *A. Spl.* 1, 311); durch Behandeln des Bromids mit Silbersalzen entstehen die entsprechenden Salze der Base. — Durch überschüssiges Silberoxyd wird alles Brom unter Bildung von Triäthylvinylarsoniumhydroxyd (S. 606) eliminiert. Beim Erhitzen des Bromids mit Ammoniak auf  $100^\circ$  entsteht bromwasserstoffsäures Triäthyl- $[\beta$ -amino-äthyl]-arsoniumbromid  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_2 \cdot Br + HBr$ ; analog reagieren Amine. Beim Erhitzen des Bromids oder Chlorids mit Triäthylarsin auf  $150^\circ$  wird Äthyl-bis- $[\beta$ -triäthylarsoniumbromid]  $(C_2H_5)_2AsBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsBr(C_2H_5)_2$  erhalten. —  $C_6H_{10}BrAs \cdot Br$ . Kubische Krystalle (SELLA, *Mem. R. Accad. d. Scienze di Torino* [2] 20, 369; *A. Spl.* 1, 311; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 197). Äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, reichlich in siedendem. —  $2C_6H_{10}BrAs \cdot Cl + PtCl_4$ . Nadeln. Selbst in siedendem Wasser schwer löslich.

### 3. Arsine $C_3H_7As$ .

1. *1-Arsino-propan, Propylarsin*  $C_3H_7As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2$ . B. Aus Propylarsinsäure durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure (DEHN, WILLIAMS, *Am.* 40, 113).

Dimethylpropylarsin  $C_5H_{13}As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(CH_3)_2$ . B. Das Hydrojodid entsteht durch Einw. von Propyljodid auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* 40, 123). —  $C_5H_{13}As + HI$ . Krystalle. Fast unlöslich in Chloroform.

Dimethyldipropylarsoniumjodid  $C_8H_{20}IAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2(CH_3)_2AsI$ . B. Durch 2-stdg. Erhitzen von Kakodyl mit 4 Mol.-Gew. Propyljodid auf  $140^\circ$  (D., WILCOX, *Am.* 40, 123). — Hellgelbe Krystalle. —  $C_8H_{20}As \cdot I + HgCl_2$ . Weiße Blättchen (aus Wasser).

Tripropylarsin  $C_9H_{21}As = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3As$ . B. Beim Destillieren der Verbindung  $(C_3H_7)_4AsI + AsI_3$  (s. u. bei Tetrapropylarsoniumhydroxyd) mit festem Kaliumhydroxyd (CAHOUS, *C. r.* 76, 753; *J.* 1873, 520). Durch Kochen eines Gemisches von Propylchlorid und Arsentrichlorid mit Natrium (DEHN, WILLIAMS, *Am.* 40, 115). —  $Kp_{76}$ :  $158^\circ$ ;  $Kp_{760}$ :  $167^\circ$  (D., W.). — Zersetzt sich bei 2-stdg. Erhitzen auf  $295^\circ$  teilweise unter Bildung von  $(C_3H_7As)_4$  (?) und Hexan (D., W.).

Tripropylarsinoxyd  $C_9H_{21}OAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3AsO$  s. S. 610.

Äthyltripropylarsoniumjodid  $C_{11}H_{25}IAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3(C_2H_5)AsI$ . B. Aus Äthylarsin und überschüssigem Propyljodid bei 3-stdg. Erhitzen auf  $110^\circ$  (DEHN, WILLIAMS, *Am.* 40, 113). — Erweicht bei  $230^\circ$  und schmilzt bei  $237^\circ$  unter Zers. Liefert bei der Einw. von  $HgI_2$  in alkoh. Lösung einen hellgelben Niederschlag der Zusammensetzung  $C_{11}H_{25}IAsHg$ .

Tetrapropylarsoniumhydroxyd  $C_{12}H_{28}OAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4As \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht in Form von Doppelsalzen mit  $AsI_3$  oder  $ZnI_2$  beim Erhitzen von Propyljodid mit Arsen oder Arsenzink auf  $175$ – $185^\circ$  (CAHOUS, *C. r.* 76, 753; *J.* 1873, 519). Entsteht auch bei der Einw. von Propyljodid auf Arsennatrium oder Arsenkalium (C.). Eine Doppelverbindung mit  $HgI_2$  wird durch Erhitzen von Propyljodid mit Arsenquecksilber erhalten; sie liefert beim Behandeln mit Silberoxyd die freie Base (MANNHEIM, *A.* 341, 200, 217; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* 237, 131). — Salze.  $C_{12}H_{28}As \cdot I$ . Prismen (aus absol. Alkohol), Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei  $150^\circ$ , sich zu zersetzen; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absol. Äther (MA.). —  $C_{12}H_{28}As \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadelchen (aus verd. salzsäurehaltigem Alkohol). F:  $127^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (MA.). —  $2C_{12}H_{28}As \cdot I + ZnI_2$  (C.). —  $C_{12}H_{28}As \cdot Cl + HgCl_2$ . Weiße Nadeln (aus Alkohol). F:  $169^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser (MA.). —  $C_{12}H_{28}As \cdot I + HgI_2$ . Spitz Nadeln (aus Alkohol). F:  $120^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (MA.). —  $C_{12}H_{28}As \cdot I + AsI_3$ . Rötlichbraune Krystalle. Geht bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd in Tripropylarsin über (C.). —  $2C_{12}H_{28}As \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbrote Krystalle (aus Wasser). F:  $189^\circ$  (MA.).

### 2. 2-Arsino-propan, Isopropylarsin $C_3H_7As = (CH_3)_2CH \cdot AsH_2$ .

Dimethyldiisopropylarsoniumjodid  $C_8H_{20}IAs = [(CH_3)_2CH]_2(CH_3)_2AsI$ . B. Aus Dimethylarsin und Isopropyljodid bei  $100^\circ$  (DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 19). — Bei  $230^\circ$  nicht schmelzende Krystallmasse. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther.

Äthyltrisisopropylarsoniumjodid  $C_{11}H_{25}IAs = [(CH_3)_2CH]_3(C_2H_5)AsI$ . B. Aus Äthylarsin und überschüssigem Isopropyljodid bei 3-stdg. Erhitzen auf  $110^\circ$  (DEHN, WILLIAMS, *Am.* 40, 112). — Über Zers. beim Schmelzpunkt vgl. D., W.

Tetraisopropylarsoniumhydroxyd  $C_{15}H_{33}OAs = [(CH_3)_2CH]_4As \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht in Form von Doppelsalzen beim Erhitzen von Arsen oder Arsenquecksilber mit Iso-

propyljodid auf 175–180° (MANNHEIM, A. 341, 202, 219; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, Ar. 237, 140). — Salze.  $C_3H_7As \cdot I$ . Nadeln (aus Wasser). Ohne bestimmten Schmelzpunkt; beginnt bei etwa 150°, sich zu färben. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. —  $C_3H_7As \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln (aus Salzsäure und Alkohol enthaltendem Wasser). Sintert bei 170°, schmilzt bei 186–188°. Sehr leicht löslich in Aceton, warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Gold. —  $C_3H_7As \cdot Cl + HgCl_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Aceton und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. —  $C_3H_7As \cdot I + HgI_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser und Äther. —  $2C_3H_7As \cdot Cl + PtCl_4$ . Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 211°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

#### 4. Arsine $C_4H_{11}As$ .

##### 1. 1-Arsino-butan, Butylarsin $C_4H_{11}As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2$ .

Tetrabutylarsoniumhydroxyd  $C_{16}H_{37}OAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4As \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht in Form von Doppelsalzen beim Erhitzen von Arsen oder Arsenquecksilber mit Butyljodid auf 170–180° (MANNHEIM, A. 341, 204, 221; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, Ar. 237, 140). — Salze.  $C_4H_9As \cdot I$ . Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 145–150°, sich zu zersetzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. —  $C_4H_9As \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln (aus Salzsäure und Alkohol enthaltendem Wasser). F: ca. 131°. Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. —  $C_4H_9As \cdot I + HgI_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser und Äther. —  $2C_4H_9As \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbrote Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 220° unter Zers. Leicht löslich in Alkohol.

##### 2. 1-Arsino-methylpropan, Isobutylarsin $C_4H_{11}As = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot AsH_2$ .

Dimethyldiisobutylarsoniumjodid  $C_{10}H_{24}IAs = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2(CH_3)_2AsI$ . B. Man erhitzt Dimethylarsin mit 2,5 Mol.-Gew. Isobutyljodid 5 Stdn. auf 110° und extrahiert das Reaktionsprodukt mit wäbr. Kalilauge (DEHN, WILCOX, Am. 35, 18). — Weiße Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 155°. Löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther.

#### 5. Isoamylarsin $C_5H_{13}As = C_5H_{11} \cdot AsH_2$ .

Dimethylpropylisoamylarsoniumjodid  $C_{10}H_{24}IAs = (C_5H_{11})(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(CH_3)_2AsI$ . B. Aus Jodwasserstoffsäurem Dimethylpropylarsin durch 2-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Isoamyljodid (DEHN, WILCOX, Am. 40, 123).

Diisoamylarsin  $C_{10}H_{22}As = (C_5H_{11})_2AsH$ . B. Durch Reduktion von Diisoamylarsinigsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (DEHN, WILCOX, Am. 35, 53). — Flüssigkeit von unangenehmem, mehr an Amylalkohol als an Arsin erinnerndem Geruch.  $Kp_{760}$ : 150° (D., WILC.). — Beginnt bei 220°, sich unter Bildung von Triisoamylarsin, einem Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{32}$ , Arsen, Wasserstoff und anderen Produkten zu zersetzen (D., WILLIAMS, Am. 40, 118). Gibt bei der Oxydation durch die Luft Diisoamylarsinigsäure und wahrscheinlich  $[(C_5H_{11})_2As]_2O$  (D., WILC.).

Dimethyldiisoamylarsoniumhydroxyd  $C_{12}H_{26}OAs = (C_5H_{11})_2(CH_3)_2As \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Kakodyl und Isoamyljodid bei 180°; es liefert mit Silberoxyd die freie Base (CAROURS, RICHE, A. 92, 364). — Salze.  $C_{12}H_{26}As \cdot Br$ . Krystalle (C., A. 122, 212). —  $C_{12}H_{26}As \cdot I$ . Tafeln (C., R.; C.).

Dipropyldiisoamylarsoniumjodid  $C_{16}H_{36}IAs = (C_5H_{11})_2(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2AsI$ . B. Aus Diisoamylarsin und Propyljodid bei 160° (DEHN, WILCOX, Am. 40, 123).

Äthyltriisoamylarsoniumjodid  $C_{17}H_{38}IAs = (C_5H_{11})_3(C_2H_5)AsI$ . B. Durch Erhitzen von Äthylarsin mit überschüssigem Isoamyljodid auf 140° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (DEHN, Am. 33, 146). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 250°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform; unlöslich in Ligroin und Aceton.

#### 6. 1-Arsino-hexadecan, n-Hexadecylarsin, Cetylarsin $C_{16}H_{33}As = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_2 \cdot AsH_2$ .

Dimethyldicetylarsoniumjodid  $C_{26}H_{54}IAs = (CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_2)_2(CH_3)_2AsI$ . B. Aus Dimethylarsin und Cetyljodid bei 100° (DEHN, WILCOX, Am. 35, 19). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 53–54°.

2. Monoarsine  $C_nH_{2n+1}As$ .1. Arsinoäthen, Arsinoäthylen, Äthenylarsin, Vinylarsin  $C_2H_2As = CH_2:CH \cdot AsH_2$ .

Triäthylvinylarsoniumhydroxyd  $C_6H_{11}OAs = (CH_3:CH)(C_2H_5)_2As \cdot OH$ . *B.* Die freie Base entsteht glatt aus Triäthyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-arsoniumbromid und überschüssigem Silberoxyd (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 313). — Salze.  $C_6H_{11}As \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelber, krystallinischer, schwerlöslicher Niederschlag. —  $2C_6H_{11}As \cdot Cl + PtCl_4$ . Oktaeder. In Wasser ziemlich leicht löslich.

2. 3-Arsino-propen-(1), Allylarsin  $C_3H_7As = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot AsH_2$ .

Dimethyldiallylarsoniumjodid  $C_5H_9IAs = (CH_3:CH \cdot CH_2)_2(CH_3)_2AsI$ . *B.* Bei der Einw. von 3–4 Mol.-Gew. Allyljodid auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 20). — Hellgelbe Krystalle. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Tetraallylarsoniumhydroxyd  $C_{12}H_{21}OAs = (CH_2:CH \cdot CH_2)_4As \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht in Form des Doppelsalzes mit  $HgI_2$  aus Allyljodid und Arsenqueck Silber auf dem Wasserbade (MANNHEIM, *A.* 341, 223; vgl. PARTHEIL, AMOBT, GRONOVER, *Ar.* 237, 141). — Salze.  $C_{12}H_{21}As \cdot I + HgCl_2$ . Farblose Nadeln. *F.* 72,5° (*M.*; P., A., G.). —  $C_{12}H_{21}As \cdot I + HgI_2$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol) (P., A., G.). Sintert bei 63°, schmilzt bei 74° (*M.*).

## B. Diarsin.

1.2-Diarsino-äthan, Äthylendiarsin  $C_2H_4As_2 = H_2As \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2$ .

Äthylen-bis-[triäthylarsoniumhydroxyd]  $C_{14}H_{29}O_2As_2 = HO \cdot (C_2H_5)_2As \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . *B.* Das Dibromid entsteht aus Triäthyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-arsoniumbromid und Triäthylarsin bei 150° (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 316). — Salze.  $C_{14}H_{29}As_2Cl_2 + 2AuCl_3$ . Goldglänzende Blättchen (aus heißer Salzsäure). —  $C_{14}H_{29}As_2Cl_2 + PtCl_4$ . Bläugelbe Krystalle. In Wasser schwer löslich.

## C. Amino-arsin.

(Verbindung, die zugleich Amin und Arsin ist.)

1-Amino-2-arsino-äthan,  $\beta$ -Arsino-äthylamin,  $\beta$ -Amino-äthylarsin  $C_2H_5NAs = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2$ .

Triäthyl- $[\beta$ -amino-äthyl]-arsoniumhydroxyd  $C_6H_{13}ONAs = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . *B.* Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht aus Triäthyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-arsoniumbromid und Ammoniak bei 100° (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 317). — Salze.  $C_6H_{13}NAs \cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$ . Blättchen (aus heißer Salzsäure). —  $C_6H_{13}NAs \cdot Cl + HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus heißer Salzsäure). In siedendem Wasser schwer löslich.

## D. Phosphino-arsin.

(Verbindung, die zugleich Phosphin und Arsin ist.)

1-Phosphino-2-arsino-äthan,  $\beta$ -Arsino-äthylphosphin,  $\beta$ -Phosphino-äthylarsin  $C_2H_4PAAs = H_2P \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2$ .

Äthylen-triäthylphosphoniumhydroxyd-triäthylarsoniumhydroxyd  $C_{14}H_{29}O_2PAAs = (C_2H_5)_3P(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_2 \cdot OH$ . *B.* Das Dibromid entsteht aus Triäthylarsin und

Triäthyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-phosphoniumbromid (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 306); es liefert mit Silberoxyd in der Kälte die freie Base. — Die freie Base zerfällt beim Kochen mit Wasser in Triäthylarsin und Triäthyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd. —  $C_4H_9PA_3Cl_4 + PtCl_4$ . Orangefarbene Prismen (aus Salzsäure). Triklin-pinakoidal (SELLA, *Mem. R. Accad. d. Scienze di Torino* [2] 20, 390; *A. Spl.* 1, 306; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 1, 528). Sehr wenig löslich in Wasser.

## 2. Hydroxyarsine.

[Verbindungen vom Typus  $R \cdot As^{III}H \cdot OH$  bzw.  $R \cdot As^VH_2O$  bzw.  $R \cdot As^VH_2(OH)_2$ .]

### 1. Methylhydroxyarsin, Methylarsinoxid $CH_3OAs = CH_3 \cdot AsH \cdot OH$ bzw. $CH_3 \cdot AsH_2O$ .

Dimethylhydroxyarsin, Kakodylhydroxyd  $C_2H_5OAs = (CH_3)_2As \cdot OH$  bzw. seine Salze  $(CH_3)_2As \cdot Ac$ . — Dimethylarsenfluorid, Kakodylfluorid  $C_2H_5FAs = (CH_3)_2AsF$ . B. Bei der Destillation von Kakodyloxyd (S. 608) mit Flußsäure (BUNSEN, *A.* 37, 38). Farblose Flüssigkeit von unerträglich widrigem und stechendem Geruch. Unlöslich in Wasser. Scheint durch Wasser zersetzt zu werden. Greift Glas an. — Dimethylarsenchlorid, Kakodylchlorid  $C_2H_5ClAs = (CH_3)_2AsCl$ . B. Bei der Destillation des Kakodyloxyds mit rauchender Salzsäure und Quecksilberchlorid (BUNSEN, *A.* 37, 31; BAEYER, *A.* 107, 462). Aus Kakodyl (S. 615) und Chlorwasser (BUNSEN, *Berzelius' Jahresber.* 21, 499; *A.* 42, 35). Aus Kakodyl und Methylchlorid (CAHOURS, *A.* 122, 197). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester, Schwefelchlorid oder Arsentrichlorid auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* 40, 125). Durch allmähliches Eintragen von Kakodylsäure (S. 610 f.) in gut gekühltes Phosphortrichlorid (AUGER, *C. r.* 142, 1152). Durch Eintragen einer Lösung der berechneten Menge Natriumhypophosphit in überschüssiger Salzsäure in eine salzsaure Lösung von Kakodylsäure (AU.). Farblose Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, die bei  $-45^\circ$  noch nicht erstarrt und etwas oberhalb  $100^\circ$  siedet; schwerer als Wasser, mischbar mit Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther; verbrennt, an der Luft erhitzt, mit fahler Flamme (BU., *A.* 37, 31). Beim Behandeln mit platinisiertem Zink und alkoh. Salzsäure (PALMER, *B.* 27, 1378) und bei der elektrolytischen Reduktion entsteht Dimethylarsin unter intermediärer Bildung von Kakodyl (DEHN, *Am.* 40, 97). Zink, Eisen oder Zinn entziehen dem Kakodylchlorid bei  $90-100^\circ$  das Chlor unter Bildung von Kakodyl (BU., *A.* 42, 27). Kakodylchlorid entzündet sich in Chlorgas von selbst (BU., *A.* 37, 31); leitet man jedoch Chlor auf die Oberfläche einer gekühlten Lösung von Kakodylchlorid in Schwefelkohlenstoff, so erhält man Kakodyltrichlorid  $(CH_3)_3AsCl_3$  (S. 612) (BAEYER, *A.* 107, 266). Bei der Behandlung von Kakodylchlorid mit Wasser entsteht „basisches Kakodylchlorid“  $[(CH_3)_2As]_2O + 6(CH_3)_2AsCl$  (BU., *A.* 37, 49). Bei Einw. von Kalilauge (BA., *A.* 107, 282 Anm.) oder bei Behandlung mit trockner Soda (AUGER, *C. r.* 142, 1153) entsteht Kakodyloxyd. Kakodylchlorid verbindet sich mit Metallchloriden zu meist unbeständigen Doppelverbindungen (BU., *A.* 42, 22; *Berzelius' Jahresber.* 21, 500). —  $C_2H_5As \cdot Cl + CuCl$ . B. Beim Vermischen einer alkoh. Lösung von Kakodyloxyd mit einer salzsauren Lösung von Cuprochlorid (BU., *A.* 42, 22). Weiße Körner. Unlöslich in Alkohol und Äther. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — Dimethylarsenbromid, Kakodylbromid  $C_2H_5BrAs = (CH_3)_2AsBr$ . B. Bei der Destillation der Quecksilberverbindung des Kakodyloxyds mit rauchender Bromwasserstoffsäure (BUNSEN, *A.* 37, 38). Bei der Einw. von  $CH_3Br$  auf Kakodyl (CAHOURS, *A.* 122, 207). Gelbes Öl. —  $C_2H_5As \cdot Br + HBr$ . B. Bei der Einw. von etwas mehr als 1 Mol. Gew. Brom auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 15). Tafelförmige, an der Luft beständige Krystalle. Löslich in heißem Chloroform, unlöslich in Äther. Wird langsam durch kaltes, schnell durch heißes Wasser und durch Ammoniak unter Abspaltung von  $HBr$  zersetzt. — Dimethylarsenjodid, Kakodyljodid  $C_2H_5IAs = (CH_3)_2AsI$ . B. Bei der Destillation von Kakodyloxyd mit konz. Jodwasserstoffsäure (BUNSEN, *A.* 37, 35). Bei der Einw. von  $CH_3I$  auf Kakodyl (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364; C., *A.* 122, 207). Bei der Destillation der Verbindung  $(CH_3)_3AsI + I_2$  (C., *A.* 122, 215). In geringer Menge bei der Einw. von  $CH_3I$  auf gefälltes Arsen bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur, neben anderen Produkten (AUGER, *C. r.* 145, 809). Gelbliches Öl von ekelerregendem, durchdringendem Geruch.  $Kp$ :  $160^\circ$  (C., R.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (BU.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (BU.). Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit helleuchtender rußender Flamme unter Entwicklung von Joddämpfen (BU.). —  $C_2H_5IAs + HI$ . B. Bei der Einw. von 1 Mol. Gew. Jod auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 17). Hellgelbe Nadeln,



die bei schnellem Erhitzen bei 160° unter Dunkelfärbung erweichen und bei 175° schmelzen. Unlöslich in Äther, Chloroform; unter Zers. löslich in Alkohol. Bei längerem Erhitzen auf 60° wird Jod abgespalten. Wird durch Wasser in Kakodyljodid und HI gespalten. — Dimethylarsenzinnchlorür, Kakodylzinnchlorür  $C_2H_5Cl_2AsSn = (CH_3)_2AsCl + SnCl_2$  [oder „Dimethylarsinchlorstannid“  $(CH_3)_2As \cdot Sn^{IV}Cl_2$ ]. B. Bei der Einw. von Stannichlorid auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 39). Nadeln, die bei 100° sublimieren. Riecht sehr unangenehm. Ist an trockner Luft beständig, verflüssigt sich aber an feuchter Luft. Leicht löslich in Äther, schwer in Chloroform. — Dimethylarsencyanid, Kakodylcyanid  $C_2H_5NAs = (CH_3)_2As \cdot CN$ . B. Bei der Destillation von kakodylhaltigem Kakodyloxyd mit konz. Blausäure oder besser aus kakodylhaltigem Kakodyloxyd und konz. Quecksilbercyanid-Lösung (BUNSEN, A. 37, 23; vgl. A. 42, 18). Glänzende Säulen. F: 32,5°. Kp: ca. 140°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Reduziert Mercuronitrat-Lösung. Silberlösung bewirkt Fällung von Silbercyanid. Äußerst giftig.

**Bis-[dimethylarsen]-oxyd, Kakodyloxyd** („Parakakodyloxyd, Alkarsin“)  $C_4H_{12}OAs_2 = (CH_3)_2As \cdot O \cdot As(CH_3)_2$ . B. Kakodyloxyd ist der Hauptbestandteil der CADET-schen Flüssigkeit, die bei der Destillation gleicher Teile von arseniger Säure und Kaliumacetat entsteht (CADET, *Mém. de Math. et de Phys. présent des savants étrangers* 3, 363; BUNSEN, A. 24, 271; 31, 175; 37, 6; 42, 15). Zur Befreiung von beigemengtem Kakodyl destilliert man das rektifizierte Rohprodukt mit Quecksilberchlorid und rauchender Salzsäure und destilliert das so erhaltene reine Kakodylchlorid mit Kalilauge (BAEYER, A. 107, 262, 282 Anm.). Kakodyloxyd entsteht auch durch Einw. von trockenem Natriumcarbonat auf Kakodylchlorid (AUGER, C. r. 142, 1153). Durch Reduktion der Kakodylsäure mit Schwefeldioxyd (AU., C. r. 137, 926). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht und einen unerträglich durchdringenden und die Augen angreifenden Geruch besitzt (BAEYER). Kp: ca. 120° (BUNSEN, A. 42, 15). Die folgenden Konstanten sind an einem noch kakodylhaltigen Produkt ermittelt (vgl. BA.). Erstarrt unterhalb -23° kristallinisch;  $D_{15}^{25}$ : 1,462 (BU., A. 24, 275). Dampfdichte: 7,55 (BU., A. 37, 12). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (BU., A. 24, 275).  $n_D^{20}$ : 1,762 (BU., *Ann. d. Physik* 42, 157 Anm. 1). Ist nicht selbstentzündlich (BU., A. 42, 17; BA., A. 107, 282 Anm.). Oxydiert sich an der Luft nur langsam zu Kakodylsäure (BU., A. 42, 17). Reduziert Quecksilberoxyd und Silberoxyd (BU., A. 37, 15). Verbindet sich mit Säuren (BU., A. 37, 14). Bei der Destillation mit rauchenden Halogenwasserstoffsäuren entstehen Kakodylhalogenide  $(CH_3)_2As \cdot Hg$  (BU., A. 37, 31, 35, 38). Liefert bei der Einw. von Methyljodid und Natriumhydroxyd in methylalkoh. Lösung Trimethylarsinoxyd (AUGER, C. r. 137, 927).

„Basisches Kakodylchlorid“  $C_4H_{12}OAs_2 + 6(CH_3)_2AsCl$ . B. Durch Destillation von Kakodyloxyd mit verd. Salzsäure (BUNSEN, A. 37, 49). Aus Kakodylchlorid bei Behandlung mit Wasser (BU.). Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die an der Luft weiße Dämpfe ausstößt. Kp: 109°. Dampfdichte: 5,46. — „Basisches Kakodylbromid“  $C_4H_{12}OAs_2 + 6(CH_3)_2AsBr$ . B. Analog dem basischen Chlorid (BU.). Gelbe Flüssigkeit; raucht an der Luft. — „Basisches Kakodyljodid“  $C_4H_{12}OAs_2 + 6(CH_3)_2AsI$  (?). B. Bei der Destillation von Kakodyloxyd mit Jodwasserstoffsäure oder aus Kakodyloxyd und Kakodyljodid unter Zugabe von wenig Wasser (BU.). Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unterhalb 100°. Destilliert unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Stößt an der Luft weiße Dämpfe aus und kann sich dabei unter Erhitzung selbst entzünden.

$C_4H_{12}OAs_2 + 2HgCl_2$  (?). B. Aus Kakodyloxyd oder den Kakodylhalogeniden  $(CH_3)_2AsHg$  in verd. alkoh. Lösung und verd. Mercurichloridlösung (BUNSEN, A. 37, 40; vgl. DEHN, *Am.* 40, 127 Anm. 1). Weiße Tafeln (aus Wasser). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,21 Tle.; 100 Tle. siedendes Wasser lösen 3,47 Tle. Löslich in Alkohol. Bei der Destillation mit rauchender Salzsäure entsteht Kakodylchlorid (BU., A. 37, 31). — Verbindung von Kakodyloxyd mit Mercuribromid. Weißes Krystallpulver, das der Verbindung mit  $HgCl_2$  gleicht (BU.).

**Trimethylarsinoxyd**  $C_3H_9OAs = (CH_3)_3AsO$ . B. Durch Einw. von Methyljodid und Natriumhydroxyd auf Kakodyloxyd in methylalkoholischer Lösung (AUGER, C. r. 137, 927). Aus Trimethylarsin und Sauerstoff (CAHOUS, A. 112, 231). — Zerfließliche Krystalle.

**Trimethylarsindibromid**  $C_3H_7Br_2As = (CH_3)_3AsBr_2$ . B. Durch Einw. von Brom auf Trimethylarsin in Chloroform (DEHN, WILLIAMS, *Am.* 40, 121). Aus dem durch Einw. von Brom auf Trimethylarsin in Äther entstehenden Perbromid bei der Behandlung mit Aceton (HANTZSCH, HIBBERT, B. 40, 1512). — Orangerote prismatische Krystalle. F: 94° (D., W.). Zersetzt sich schnell an feuchter Luft (D., W.). Leitfähigkeit und Hydrolyse: HA., HI.

**Bis-[dimethylarsen]-sulfid, Kakodylsulfid**  $C_4H_{12}SAs_2 = (CH_3)_2As \cdot S \cdot As(CH_3)_2$ . B. Bei der Einw. geringer Mengen Schwefel auf Dimethylarsin, neben Trimethylarsinsulfid

(DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 37). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäbr. Lösung von Kakodylsäure (BUNSEN, *A.* 37, 18). Beim Destillieren von Kakodylchlorid mit einer Lösung von Bariumhydrosulfid (B.). — Widrig riechendes Öl. Bleibt bei  $-40^{\circ}$  flüssig (B.). Kp:  $211^{\circ}$  (D., W.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (B.). — Verbindet sich mit Schwefel zu Kakodyldisulfid (B.). —  $C_4H_{12}SAs_2 + 3CuS$ . B. Aus Kakodylsulfid und Kupfernitrat in Alkohol (B., *A.* 46, 47). Luftbeständige Oktaeder.

**Bis-[dimethylarsen]-disulfid, Kakodyldisulfid**  $C_4H_{12}S_2As_2 = [(CH_3)_2As]_2S_2$ . B. Bei der Einw. von überschüssigem Schwefel oder von flüssigem Schwefeldioxyd auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 36). Aus Kakodylsulfid und Schwefel (BUNSEN, *A.* 46, 16). Bei der spontanen Oxydation von Kakodylsulfid an der Luft, neben Kakodylsäure (B.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine konz. alkoh. Lösung von Kakodylsäure (B.). — Tafeln. F:  $50^{\circ}$  (D., W.; B.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser (B.). Liefert mit Metallsalzlösungen Salze der Dithiokakodylsäure (S. 612) (B.).

**Trimethylarsinsulfid**  $C_3H_9SAs = (CH_3)_3AsS$ . B. Beim Erhitzen von Methylarsen-disulfid  $CH_3 \cdot AsS_2$  (DEHN, *Am.* 33, 134). Neben Kakodylsulfid bei der Einw. geringer Mengen Schwefel auf Dimethylarsin (D., WILCOX, *Am.* 35, 37). Man zersetzt Trimethylarsindibromid in alkoh. Lösung mit Kaliumäthylat und sättigt das Filtrat mit  $H_2S$  (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* 40, 1515). — Nadeln. F:  $177,5^{\circ}$  (D., W.). Löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther (D., W.). —  $C_3H_9SAs + CH_3I = (CH_3)_3As(S \cdot CH_3) \cdot I$  oder  $(CH_3)_3As \cdot S(CH_3)I$ . B. Aus Trimethylarsinsulfid und  $CH_3I$  (HA., Hr.). Weiße Nadeln (aus heißem Alkohol). F:  $180^{\circ}$  (Zers.) (HA., Hr.). Zersetzt sich beim Auflösen in Wasser unter Bildung von  $CH_3 \cdot SH$  (HA., Hr.).

**Bis-[dimethylarsen]-selenid, Kakodylselenid**  $C_4H_{12}As_2Se = (CH_3)_2As \cdot Se \cdot As(CH_3)_2$ . B. Bei dreimaliger Destillation von Kakodylchlorid mit wäbr. Natriumselenidlösung (BUNSEN, *A.* 37, 21). — Gelbliche Flüssigkeit von widrigem, höchst durchdringendem Geruch. Für sich und mit Wasserdämpfen unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Raucht nicht an der Luft.

## 2. Äthylhydroxyarsin, Äthylarsinoxyd $C_2H_7OAs = C_2H_5 \cdot AsH \cdot OH$ bzw. $C_2H_5 \cdot AsH_2O$ .

**Diäthylhydroxyarsin, Diäthylarsenhydroxyd**  $C_4H_{11}OAs = (C_2H_5)_2As \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht bei der Destillation der Verbindung  $(C_2H_5)_4AsI + AsI_3$  (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 365). — Jodid. Diäthylarsenjodid  $(C_2H_5)_2As \cdot I$ . Flüssig. Gibt bei der Destillation mit Zinkamalgam Bis-diäthylarsen (S. 616).

**Verbindung**  $C_6H_{14}O_3As_2 + KNO_3 = HO \cdot (C_2H_5)_2AsH - O - AsH(C_2H_5)_2 \cdot OH + KNO_3$  (?) s. bei Diäthylarsin, S. 602.

**Triäthylarsinoxyd**  $C_6H_{15}OAs = (C_2H_5)_3AsO$ . B. Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Triäthylarsin an der Luft, neben anderen Produkten (LANDOLT, *A.* 89, 325). Das salpetersaure Salz entsteht aus Triäthylarsin und Salpetersäure (D: 1,42) (L.). Man zieht die bei der Einw. von Äthyljodid auf Arsennatrium erhaltene Masse zuerst mit Äther, dann mit Alkohol aus, dampft das alkoh. Extrakt ein und destilliert den Rückstand trocken (L.). — Gelbliches Öl. Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Reagiert neutral. Wird von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure nicht aufgenommen. Verbindet sich mit Salpetersäure zu salpetersaurem Salz.

**Triäthylarsindichlorid**  $C_6H_{15}Cl_2As = (C_2H_5)_3AsCl_2$ . Hierher gehört vielleicht die Verbindung, die LANDOLT (*A.* 92, 370) bei allmählichem Zusatz einer verd. alkoh. Lösung von Quecksilberchlorid zu einer alkoh. Lösung von Triäthylarsin erhielt. —  $(C_2H_5)_3AsCl_2 + (C_2H_5)_3AsO + 2HgCl$  (?). Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Die wäbr. Lösung gibt mit Ammoniak eine Fällung von Quecksilberoxydul.

**Triäthylarsindibromid**  $C_6H_{15}Br_2As = (C_2H_5)_3AsBr_2$ . B. Bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf Triäthylarsinsulfid (DEHN, *Am.* 33, 136). Aus Triäthylarsin und Brom in Alkohol (LANDOLT, *A.* 92, 370). — Nadeln (aus Chloroform). Zerfließlich (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.).

**Triäthylarsindijodid**  $C_6H_{15}I_2As = (C_2H_5)_3AsI_2$ . B. Aus Triäthylarsin und Jod in Äther (LANDOLT, *A.* 89, 328). Entsteht auch bei der Destillation der Verbindung  $(C_2H_5)_4AsI + AsI_3$  (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 365). — Gelbe Flocken. F:  $160^{\circ}$ ; siedet unter partieller Zers. bei  $190^{\circ}$ ; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther (L.).

**Triäthylarsinsulfid**  $C_6H_{15}SAs = (C_2H_5)_3AsS$ . B. Aus Triäthylarsin und Schwefel in Äther (LANDOLT, *A.* 89, 326). Beim Erhitzen von Äthylarsendisulfid auf  $195^{\circ}$  (DEHN, *Am.* 33, 135). Beim Erhitzen von Äthylarsin mit Schwefelkohlenstoff und absol. Alkohol im ge-

geschlossenen Rohr auf 120° (D., *Am.* 33, 146). — Weiße Nadeln. Riecht sehr unangenehm. F: 119,5° (D.). Leicht löslich in Alkohol, warmem Wasser und siedendem Äther, sehr wenig in kaltem Äther (L.). — Gibt mit konz. Bromwasserstoffsäure Triäthylarsindibromid (D.).

**3. Propylhydroxyarsin, Propylarsinoxyd**  $C_3H_7OAs = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH \cdot OH$  bzw.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2O$ .

**Tripropylarsinoxyd**  $C_9H_{21}OAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3AsO$ . B. Durch Erhitzen von Tetrapropylarsoniumhydroxyd im Wasserstoffstrom (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* 237, 136; vgl. MANNHEIM, *A.* 341, 217). —  $C_9H_{21}OAs + 2 HgCl_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 60—60,5°.

**4. Isoamylhydroxyarsin, Isoamylarsinoxyd**  $C_5H_{13}OAs = C_5H_{11} \cdot AsH \cdot OH$  bzw.  $C_5H_{11} \cdot AsH_2O$ .

**Basisches Diisoamylarsenchlorid**  $C_{20}H_{42}OCl_2As_2 = (C_5H_{11})_2As \cdot O \cdot As(C_5H_{11})_2 + 6(C_5H_{11})_2AsCl$ . B. Aus Isoamylchlorid und  $AsCl_3$  durch Natrium in Äther in einer  $CO_2$ -Atmosphäre (DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 49). — Charakteristisch riechendes Öl.  $Kp_{760}$ : 148°;  $Kp_{760}$ : 263°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

**Bis-[diisoamylarsen]-sulfid**  $C_{20}H_{44}SAs_2 = (C_5H_{11})_2As \cdot S \cdot As(C_5H_{11})_2$ . B. Aus basischem Diisoamylarsenchlorid und  $H_2S$  in Gegenwart von Wasser (D., W., *Am.* 35, 52). — Kristalle. F: 29—30°. Leicht löslich in Äther,  $CS_2$ , schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

### 3. Arsinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus  $R \cdot As^III(OH)_2$  bzw.  $R \cdot As^VH(OH)_2$  bzw.  $R \cdot As^VH(:O) \cdot OH$ .]

**Vorbemerkung.** In der Literatur werden die Säuren  $R \cdot As(:O)(OH)_2$  als Alkylarsinsäuren bezeichnet; die in der Literatur ebenfalls übliche Bezeichnung der Säuren  $(R)(R')As(:O) \cdot OH$  als Dialkylarsinsäuren ist daher inkorrekt und sollte durch die Bezeichnung Dialkylarsinigsäuren ersetzt werden (vgl. auch DEHN, Mc GRATH, *Am. Soc.* 28, 347). Im folgenden werden beide Bezeichnungen nebeneinander gebraucht.

**1. Methanarsinigsäure, Methylarsinigsäure**  $CH_3O_2As = CH_3 \cdot As(OH)_2$  bzw.  $CH_3 \cdot AsH(:O) \cdot OH$ .

**Methylarsinigsäureanhydrid, Methylarsenmonoxyd** (in der Literatur „Methylarsinoxyd“ genannt)  $CH_3OAs = CH_3 \cdot AsO$ . B. Aus Methylarsendichlorid und wäßr. Kaliumcarbonatlösung (BAEYER, *A.* 107, 282). Durch Kochen einer Benzollösung von Methylarsendijodid mit trockner Soda (AUGER, *C. r.* 142, 1152). Bei der Einw. von trockenem Sauerstoff auf Methylarsin (PALMER, DEHN, *B.* 34, 3597; DEHN, *Am.* 33, 124). Durch Reduktion einer wäßr. Lösung von methylarsinsaurem Natrium (S. 614) mit Schwefeldioxyd (A., *C. r.* 137, 926). — Würfel (aus Schwefelkohlenstoff). F: 95° (AU.; BA.). Zersetzt sich beim Destillieren (BA.). Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen (BA.). Wird durch Jod zu Methylarsinsäure oxydiert (BOUGAULT, *C.* 1907 II, 1359). Durch Zusatz von überschüssiger Jodwasserstoffsäure zu der alkoh. Lösung des Oxyds entsteht Methylarsendijodid (BA.). Liefert bei der Einw. von Methyljodid und Natriumhydroxyd in Gegenwart von Methylalkohol Natriumkakodylat (S. 612) (AUGER, *C. r.* 137, 926). Bei der Einw. von Methylarsin entsteht ein hellrotes festes Produkt (DEHN, *Am.* 40, 108).

**Dimethylarsinigsäure, Kakodylsäure, „Dimethylarsinsäure“ („Alkargen“)**  $C_2H_5O_2As = (CH_3)_2AsO \cdot OH$ . B. Bei der Oxydation von Kakodyloxyd an der Luft oder besser durch Quecksilberoxyd unter Wasser (BUNSEN, *A.* 46, 2). Entsteht auch bei der Oxydation von Kakodyl und anderen Kakodylverbindungen (BU., *A.* 46, 2). Das Natriumsalz entsteht aus Methylarsenoxyd (s. o.) durch Behandlung mit Methyljodid und Natriumhydroxyd in Methylalkohol (AUGER, *C. r.* 137, 926).

**Säulen.** Triklin (BUNSEN, *Ann. d. Physik* 42, 149; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 9). Geruchlos. F: 200° (BU., *A.* 46, 11). Sehr leicht löslich in Wasser und sehr verd. Alkohol, löslich in absol. Alkohol, unlöslich in absol. Äther (BU., *Ann. d. Physik* 42, 150). 100 Tle. Wasser lösen bei

22° 82,9 Tle. (DEHN, *Am. Soc.* 29, 361). — Elektrolytische Dissoziationskonstante: v. ZAWIDZKI, *B.* 37, 2292; vgl. dagegen HANTZSCH, *B.* 37, 2707; JOHNSTON, *B.* 37, 3625. Elektrisches Leitvermögen des Mg-Salzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 533. Kakodylsäure ist eine einbasische Säure, deren wäßr. Lösung gegen Helianthin neutral, gegen Phenolphthalein sauer reagiert (IMBERT, *C. r.* 129, 1245). Jedoch zeigt sie nach Leitfähigkeitsmessungen in geringem Grade die Neigung, Salze vom Typus  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OMe})_2\cdot\text{OH}$  zu bilden (H., *B.* 37, 1080). Kakodylsäure ist ein amphoterer Elektrolyt (VELEY, *Soc.* 91, 162; v. Z., *B.* 36, 3325; 37, 153, 2289; JOHNSTON, *B.* 37, 3625). Nach HANTZSCH (*B.* 37, 1076, 2705; vgl. auch MÜLLER, BAUER, *C. r.* 138, 1099) liegen indessen den Salzen der Kakodylsäure mit Basen und denjenigen mit Säuren verschiedenen konstituierte Verbindungen zugrunde, nämlich den Salzen mit Basen die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}\cdot\text{OH}$ , den Salzen mit Säuren dagegen die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2$ . — Neutralisationswärme: IMBERT, *C. r.* 129, 1245; BAUD, ASTRUC, *C. r.* 144, 1346.

Kakodylsäure ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig; rauchende Salpetersäure, Königswasser oder wäßr. Chromsäure wirken nicht ein (BUNSEN, *A.* 46, 9). Auch Kaliumpermanganat ist ohne Wirkung (LA COSTE, *A.* 208, 32). Zinnchlorür oder Zink reduzieren die Säure in wäßr. Lösung zu Kakodyloxyd (BU., *A.* 46, 8). Beim Überleiten von trockenem Jodwasserstoff über Kakodylsäure entstehen Kakodyljodid, Wasser und Jod (BU., *A.* 46, 9). Kakodylsäure gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung Kakodylsulfid (BU., *A.* 37, 18). Dagegen entsteht beim Behandeln der alkoh. Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  Kakodyldisulfid (BU., *A.* 37, 18; 46, 18). Schwefeldioxyd verändert Kakodylsäure in wäßr. Lösung nicht (BU., *A.* 46, 8); dagegen liefert das Natriumsalz unter gleichen Bedingungen Kakodyloxyd (AUGER, *C. r.* 137, 927). Kakodyloxyd entsteht auch beim Erwärmen einer Lösung von Kakodylsäure mit phosphoriger Säure (BU., *A.* 46, 8). Bei der Einw. von Phosphortrichlorid oder bei der Behandlung mit der berechneten Menge unterphosphoriger Säure in salzsaurer Lösung entsteht Kakodylchlorid, während sich bei Anwendung eines Überschusses von unterphosphoriger Säure Kakodyl bildet (AU., *C. r.* 142, 1152). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Kakodylsäure in Gegenwart von Äther entsteht Kakodyltrichlorid (BAEYER, *A.* 107, 263). Kakodylsäure verbindet sich direkt mit Chlorwasserstoff zu  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$  (BU., *A.* 46, 35; vgl. HANTZSCH, *B.* 37, 1081). Beim Erhitzen von Kakodylsäure im Chlorwasserstoffstrom entsteht Methylarsendichlorid (BAEYER, *A.* 107, 272). Kakodylsäure bildet beim Mischen mit der äquimolekularen Menge  $\text{SbCl}_5$  Dichlorantimonkakodylat  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(:\text{O})\cdot\text{O}\cdot\text{SbCl}_5$  (S. 612) (BARTHE, MINET, *C. r.* 148, 1609). Kakodylsäure wird durch schmelzendes Natriumhydroxyd zunächst bei 180° in Methan und methylarsinsäures Natrium, und dieses darauf bei 260° in ein weiteres Mol. Methan und Natriumarseniat zerlegt (AU., *C. r.* 146, 1280). Beim Kochen von Kakodylsäure mit Natriumhypophosphit und Methyljodid in Gegenwart von etwas Salzsäure im  $\text{CO}_2$ -Strom entsteht Tetramethylarsoniumjodid (AU., *C. r.* 142, 1152). — Kakodylsäure ist im Vergleich zur arsenigen Säure relativ ungiftig; doch wirkt sie nach HEFFTER (*C.* 1901 I, 1109) in größeren Mengen stark toxisch. Verhalten im Organismus: BUNSEN, *A.* 46, 10; LEBAHN, zitiert bei SCHULZ, *B.* 12, 22; MARSHALL, GREENE, *Am.* 8, 128; IMBERT, BADEL, *C. r.* 130, 581; HEFFTER, *C.* 1901 I, 1109; VITALI, *Boll. Chim. Farm.* 40, 657; *C.* 1901 II, 1212; BLOEMENDAL, *Ar.* 246, 608. Kakodylsäure findet therapeutische Verwendung u. a. gegen Anämie, Chlorose und Tuberkulose (vgl. z. B. VITALI, *Boll. Chim. Farm.* 40, 657; SIBONI, *C.* 1903 I, 744). Literatur über Anwendung in der Therapie: NIERENSTEIN, AHRENS' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIX [Stuttgart 1913], S. 57 Anm. 3.

**Analytisches.** Durch den Kakodylgeruch, der auf Zusatz einer Lösung von Natriumhypophosphit zu einer Lösung von Kakodylsäure innerhalb 12 Stdn. auftritt, lassen sich selbst Spuren Kakodylsäure neben Methylarsinsäure, arseniger Säure und Arsensäure nachweisen (BOUGAULT, *C.* 1903 I, 539). Versetzt man eine Lösung von Kakodylsäure und Ammoniumnitrat mit einem geringen Überschuss an Salpetersäure, so entsteht eine rosarote Färbung (BARTHE, MINET, *C. r.* 148, 1610). Kakodylsäure (wie auch andere Arsinigsäuren) bildet im wesentlichen lösliche Salze; sie gibt mit Magnesiameischung weder in der Kälte noch in der Siedehitze Niederschläge (Unterschied von Arsensäure und von Arsinigsäuren) (BERTHEIM, Handbuch der organischen Arsenverbindungen [Stuttgart 1913], S. 23). Über das Verhalten der Kakodylsäure im MARSHschen Apparat vgl. VITALI, *C.* 1903 II, 1416. Nachweis und Bestimmung im HARN: IMBERT, BADEL, *C. r.* 130, 581; BARTHE, PÉRY, *C.* 1901 I, 801; HEFFTER, *C.* 1901 I, 1109; VITALI, *C.* 1901 II, 1212. Zum toxikologischen Nachweis vgl. auch GANASSINI, *C.* 1903 I, 787.

#### Verbindungen der Kakodylsäure mit Säuren, Basen und Salzen.

**Basisches Fluorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{F} + (\text{CH}_3)_2\text{AsF}_3$ . *B.* Durch Auflösen von Kakodylsäure in konz. Flußsäure (BUNSEN, *A.* 46, 45). Zerfließliche Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — **Basisches Chlorid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{As} + \text{HCl} = (\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* 37, 1081. *B.* Man dunstet eine Lösung von Kakodylsäure in rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. ein (BU., *A.* 46, 30). Zerfließliche Blätter. Wird

durch Wasser in die Komponenten gespalten. — Neutrales Chlorid, Dimethylarsen-trichlorid, Kakodyltrichlorid  $C_2H_5Cl_3As = (CH_3)_2AsCl_3$ . *B.* Aus Kakodylsäure und Phosphorpentachlorid in Äther (BAEYER, A. 107, 263). Aus Kakodylchlorid und Chlor in  $CS_2$  (BA.). Säulen (aus Äther). Raucht an der Luft. Löst sich unzersetzt in absol. Äther und  $CS_2$ . Spaltet sich schon bei 40–50° in Methylarsendichlorid und  $CH_3Cl$ . Wird durch absol. Alkohol oder auch feuchten Äther unter Bildung von  $(CH_3)_2As(OH)_2Cl$  zersetzt. Zerfällt durch Wasser in Kakodylsäure und Salzsäure. — Basisches Bromid  $C_2H_5O_2As + HBr = (CH_3)_2As(OH)_2Br$ ; vgl. darüber Bu., A. 46, 41.

Lithiumsalz. Weißes Krystallpulver. Löslich in Wasser und Alkohol (SIBONI, *Boll. Chim. Farm.* 41, 75; C. 1902 I, 744). —  $NaC_2H_5O_2As$ . Prismatische Krystalle mit  $1H_2O$  (aus verd. Alkohol); das Handelsprodukt enthält meist 2 bis 3  $H_2O$  (S.). Zerfließlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.; Bu., A. 46, 16). Hydrolyse in wäßr. Lösung: HANTZSCH, B. 37, 1076. —  $KC_2H_5O_2As + H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (S.). Sehr zerfließlich (S.; Bu.). —  $AgC_2H_5O_2As + 2C_2H_5O_2As$ . *B.* Man behandelt Kakodylsäure mehrere Tage mit Silbercarbonat in der Wärme, dampft ein und zieht mit Wasser aus (Bu.). Undeutliche Krystalle. —  $AgC_2H_5O_2As$ . *B.* Aus Kakodylsäure und Silberoxyd (Bu.). Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Bu.; S.) und Alkohol (S.). —  $AgC_2H_5O_2As + AgNO_3$ . *B.* Aus Kakodylsäure und Silbernitrat in Alkohol (Bu.). Schuppen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Schwärzt sich am Licht, beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen auf 100°. —  $Ca(C_2H_5O_2As)_2 + 9H_2O$ . Weiße Nadeln. Wird bei 115° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (S.). — Bariumsalz. *B.* Zu einem fein zerriebenen Gemisch gleicher Teile von krystallisiertem Barythydrat und Kakodylsäure fügt man Barytwasser bis zur schwach alkal. Reaktion, neutralisiert das Filtrat mit einem Kryställchen Kakodylsäure, verdampft im Vakuum und trocknet bei 115–120° (ANNONI, C. 1905 II, 751). Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol; sehr zerfließlich (S.). — Quecksilbersalz. *B.* Aus Kakodylsäure und gelbem  $HgO$  in absol. Alkohol (S.; vgl. Bu.). Zerfließliche Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (S.). Wird durch warmes Wasser zersetzt (S.).

$C_2H_5O_2As + HgCl_2$  (?). Zur Zusammensetzung vgl. GMELIN, *Gm.* 2, 64. *B.* Aus Kakodylsäure und  $HgCl_2$  in Alkohol (Bu., A. 46, 40). Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.  $Cl_2Sb \cdot C_2H_5O_2As$ . *B.* Man mischt je 0,02 Mol.-Gew. Kakodylsäure und  $SbCl_3$  miteinander, setzt nach eingetretener Verflüssigung 95%igen Alkohol zu und erwärmt auf 50° (BARTHE, MINET, C. r. 148, 1609). Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem absol. Alkohol zu 0,5%; läßt sich aus siedendem 95%igem Alkohol, der 1%  $HCl$  enthält, gut krystallisieren. Wird durch kaltes Wasser sehr langsam, durch siedendes rascher zersetzt. — Ferrosalz. Geht leicht in das Ferrisalz über; seine Lösung gibt mit Citronensäure eine Grünfärbung, die auch beim Eindampfen der Lösung bestehen bleibt (S.).

**Bis-[dijodmethyl]-arsinigsäure, Tetrajodkakodylsäure**  $C_2H_3O_2I_4As = (CHI_2)_2AsO \cdot OH$  s. Bd. II, S. 94.

**Thiomethylarsinigsäureanhydrid, Methylarsenmonosulfid**  $CH_3SAs = CH_3 \cdot AsS$ . *B.* Aus Methylarsendichlorid und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Wasser (BAEYER, A. 107, 279). — Blättchen oder kleine Säulen (aus Alkohol +  $CS_2$ ). F: 110°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in  $CS_2$ .

**Dithiodimethylarsinigsäure, Dithiokakodylsäure**  $C_2H_5S_2As = (CH_3)_2AsS \cdot SH$ . *B.* Die Salze entstehen aus kakodylsauren Salzen durch  $H_2S$  oder durch Einw. von Metallsalzen auf Kakodylsulfid (BUNSEN, A. 46, 21). — Die freie Dithiokakodylsäure ist unbekannt. —  $CuC_2H_5S_2As$ . Eigelbes unlösliches Pulver. —  $AuC_2H_5S_2As$ . Gelblichweißes unlösliches Pulver. —  $Pb(C_2H_5S_2As)_2$ . Farblose Schuppen. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. —  $Sb(C_2H_5S_2As)_3$  (?). Hellgelbe kurze Nadeln. —  $Bi(C_2H_5S_2As)_3$ . Goldgelbe Schuppen. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

**2. Äthanarsinigsäure, Äthylarsinigsäure**  $C_2H_7O_2As = C_2H_5 \cdot As(OH)_2$  bezw.  $C_2H_5 \cdot AsH:(O) \cdot OH$ .

**Diäthylarsinigsäure**  $C_4H_{11}O_2As = (C_2H_5)_2AsO \cdot OH$ . *B.* Aus Bis-diäthylarsen (S. 616) durch spontane Oxydation an der Luft in alkoh. Lösung oder durch Behandlung mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Wasser (LANDOLT, A. 92, 365). — Zerfließliche Blättchen. F: ca. 190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Sehr beständig; wird von konz. Salpetersäure oder Königswasser nicht angegriffen. —  $Ba(C_4H_{11}O_2As)_2 + C_4H_{11}O_2As + 2H_2O$ . Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**3. Propan-arsinigsäure-(1), Propylarsinigsäure**  $C_3H_7O_2As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(OH)_2$  bezw.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH(:O) \cdot OH$ .

**Dipropylarsinigsäure**  $C_9H_{19}O_2As = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2AsO \cdot OH$ . *B.* Durch Destillation von Tetrapropylarsoniumhydroxyd und Stehenlassen des Destillats an der Luft (PARTHEIL, AMOET, GRONOVER, *B.* 31, 596; *Ar.* 237, 135; vgl. MANNHEIM, *A.* 341, 217). — Farblose Kryställchen (aus Ligroin). *F.*: 123°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem, leichter in heißem Ligroin.

**4. Isoamylarsinigsäure**  $C_5H_{13}O_2As = C_5H_{11} \cdot As(OH)_2$  bezw.  $C_5H_{11} \cdot AsH(:O) \cdot OH$ .

**Diisoamylarsinigsäure**  $C_{10}H_{23}O_2As = (C_5H_{11})_2AsO \cdot OH$ . *B.* Durch Einw. von Brom und Wasser auf Diisoamylarsenchlorid (DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 52). — Schuppen mit  $2H_2O$  (aus Wasser). *F.*: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure Diisoamylarsin. — Chloriddibromid, Diisoamylarsenchloriddibromid  $C_{10}H_{22}ClBr_2As = (C_5H_{11})_2AsClBr_2$ . *B.* Entsteht, wenn eine Lösung von basischem Diisoamylarsenchlorid (S. 610) in trockenem Äther mit Brom behandelt wird, bis keine Entfärbung eintritt (D. W., *Am.* 35, 51). — Krystallinische, wie Chloralhydrat riechende Substanz. *F.*: 124—125°. Leicht löslich in Äther und  $CHCl_3$ , schwer in Benzol. Wasser löst langsam, Ammoniak schnell unter Bildung von Diisoamylarsinigsäure.

## 4. Arsinsäuren.

[Verbindungen vom Typus  $R \cdot As(OH)_4$  bezw.  $R \cdot As(:O)(OH)_2$ .]

**1. Methanarsinsäure, Methylarsinsäure** (neuerdings auch Methylarsonsäure [vgl. DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* 28, 347] genannt)  $CH_3O_3As = CH_3 \cdot AsO(OH)_2$ . *B.* Das Silbersalz entsteht aus Methylarsendichlorid durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser (BAEYER, *A.* 107, 286). Das Quecksilbersalz erhält man durch Einw. von Quecksilberoxyd auf die warme wäbr. Lösung von Methylarsenmonoxyd (BAEYER). Das Natriumsalz entsteht aus Natriumarsenit und Methyljodid in wäbr.-alkoh. Lösung (G. MEYER, *B.* 16, 1440; KLINGER, KREUTZ, *A.* 249, 149; vgl. auch DEHN, *Am.* 33, 136). Methylarsinsäure entsteht ferner bei der Einw. von Sauerstoff auf Methylarsin bezw. Methylarsenmonoxyd (PALMER, DEHN, *B.* 34, 3597; DEHN, *Am.* 33, 124). Durch Oxydation von Methylarsenmonoxyd oder von Methylarsendijodid durch Jod (BOUGAULT, *C.* 1907 II, 1359). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin-prismatisch (DUFET, *C.* 1902 II, 1498; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 8). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (BAEYER, *A.* 107, 290). Starke zweibasische Säure, die Kohlensäure austreibt (BAEYER). Neutralisationswärme und Lösungswärme: ASTRUC, BAUD, *C. r.* 139, 212. Verhalten zu Indicatoren: A., *C. r.* 134, 660; A., BAUD, *C. r.* 139, 214. — Methylarsinsäure geht beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 130° in Pyromethylarsinsäure  $[CH_3 \cdot AsO(OH)]_2O$  über (BAUD, *C. r.* 139, 411). Analog liefert das Mononatriumsalz Natriumpyromethylarsinat, das Dinatriumsalz beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 140° ein Gemisch von Natriumcarbonat und Natriumpyromethylarsinat (BAUD). Bei der Reduktion von methylarsinsaurem Natrium mit amalgamiertem Zinkstaub und Salzsäure entsteht Methylarsin (PALMER, DEHN, *B.* 34, 3597; DEHN, *Am.* 33, 124). Reduziert man das Natriumsalz in wäbr. Lösung mit Schwefeldioxyd, so entsteht Methylarsenmonoxyd  $CH_3 \cdot AsO$  (AUGER, *C. r.* 137, 926). Methylarsinsaures Natrium liefert bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd in der Kälte in Gegenwart von Kaliumjodid und Salzsäure Methylarsendijodid (AU., *C. r.* 142, 1151). Durch Einw. von überschüssigem Phosphortrichlorid auf Methylarsinsäure unter Kühlung entsteht Methylarsendichlorid (AU., *C. r.* 142, 1152). Beim Erhitzen von methylarsinsaurem Natrium mit Natriumhypophosphit und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht Methylarsenik  $(CH_3As)_4$  (S. 614) (AU., *C. r.* 138, 1705). Das Natriumsalz liefert mit konz. Jodwasserstoffsäure Methylarsentetrajodid  $CH_3 \cdot AsI_4$  [rotbraune sechsheitige Tafeln] (KLINGER, KREUTZ, *A.* 249, 152). Beim Behandeln der warmen, stark sauren Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht Methylarsendisulfid (S. 614) (KL., KR.). Methylarsinsäure wird durch schmelzendes Natriumhydroxyd bei 250—280° in Methan und Natriumarsenat zerlegt (AU., *C. r.* 146, 1280). Wird eine durch  $NaHCO_3$  gesättigte, siedende Methylarsinsäurelösung mit der äquimolekularen Menge Antimontrichlorid versetzt, so scheidet sich die Verbindung  $CH_3 \cdot AsO(O \cdot SbO)_2$  ab (BARTHE,

MINET, *C. r.* 148, 1610). Verbindungen mit Eisenperoxydhydrat: LEPRINCE, *C.* 1908 I, 280. Methylarsinsäure gibt mit den meisten Alkaloiden charakteristische Niederschläge (VITALI, *C.* 1905 I, 1699). — Methylarsinsaures Natrium ist verhältnismäßig ungiftig und wird unter dem Namen „Arrhenal“ therapeutisch verwandt; nach GAUTIER (*C. r.* 134, 329) soll es bei Malaria von spezifischer Wirkung sein. Verhalten im Organismus: MOUNEYBAT, *C. r.* 136, 696, 832; *Bl.* [3] 29, 546; vgl. auch D'EMILIO jun., *C.* 1902 II, 1277.

*Analytisches.* Nachweis von Arrhenal und Unterscheidung von Kakodylsäure: VITALI, *C.* 1903 II, 1416; BOUGAULT, *C.* 1907 II, 1116. Verhalten von Arrhenal im MARSHschen Apparat: VITALI, *C.* 1903 II, 1416. Bestimmung von Arrhenal: ADRIAN, TRILLAT, *C. r.* 134, 1231; D'EMILIO jun., *C.* 1902 II, 1277.

*Salze.*  $\text{NaCH}_3\text{O}_3\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Eindunsten einer wäbr. Lösung äquimolekularer Mengen von freier Säure und Dinatriumsalz bei gewöhnlicher Temperatur (ASTRUC, BAUD, *C. r.* 139, 212). Wird bei 130° wasserfrei. Lösungswärme, Neutralisationswärme, Bildungswärme: ASTRUC, BAUD. —  $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{O}_3\text{As}$  („Arrhenal“). Enthält nach ASTRUC (*C. r.* 134, 660)  $5\text{H}_2\text{O}$ , nach ADRIAN, TRILLAT (*C. r.* 134, 1231)  $6\text{H}_2\text{O}$ . Lösungswärme, Bildungswärme, Hydratationswärme: ASTRUC, BAUD. —  $\text{Ag}_2\text{CH}_3\text{O}_3\text{As}$ . Perlmutterglänzende Krystalle (BAEYER, *A.* 107, 288; KLINGER, KREUTZ, *A.* 249, 152). —  $\text{MgCH}_3\text{O}_3\text{As} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. 1 Liter Wasser löst 2,118 g bei 22° und 3,085 g bei 99° (DEHN, *Am.* 33, 136). —  $\text{CaCH}_3\text{O}_3\text{As} + \text{H}_2\text{O}$  (bei 160°). Krystallinisch (KL., KR.). Wird aus der Lösung in verdünnter Essigsäure durch Ammoniak krystallinisch gefällt (MEYER, *B.* 16, 1442). —  $\text{BaCH}_3\text{O}_3\text{As} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Wird aus der wäbr. Lösung durch Alkohol in wasserfreien Nadeln gefällt (BAEYER, *A.* 107, 287). Unlöslich in Alkohol. —  $(\text{OSb})_2\text{CH}_3\text{O}_3\text{As}$ . Krystallinisches Pulver; unlöslich in Wasser, wird durch kaltes Wasser langsam, durch siedendes rasch zersetzt (BARTHE, MINET, *C. r.* 148, 1610).

Methylarsenik  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}_4 = (\text{CH}_3\text{As})_4$ . Kryoskopisch ermitteltes Mol.-Gew. in Benzol: 300–340. — *B.* Durch Erhitzen von methylarsinsaurem Natrium mit Natriumhypophosphit und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (AUGER, *C. r.* 138, 1706). — Hellgelbes schweres Öl von stark lauchartigem Geruch.  $\text{Kp}_{15}$ : 190°. Nicht mischbar mit Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich in siedendem Eisessig, leicht in Benzol. — Wird durch Spuren Chlorwasserstoff fast augenblicklich zu einem braunen unlöslichen Produkt polymerisiert. Salpetersäure wirkt anfangs ebenso, oxydiert aber dann energisch zu Methylarsinsäure. Methylarsenik oxydiert sich langsam an der Luft, rasch in Benzol-Lösung. Die Halogene reagieren lebhaft unter Bildung der entsprechenden Halogenderivate  $\text{CH}_3\text{AsHlg}_2$ . Wird von heißer konz. Schwefelsäure unter Bildung von  $\text{SO}_2$  und Methylarsenmonoxyd gelöst. Beständig gegen Alkalien. Methyljodid reagiert in der Kälte unter Bildung von  $\text{CH}_3\text{AsI}_2$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{AsI}$ .

Anhydrid der Methylarsinsäure, Pyromethylarsinsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{As}_2 = \text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{AsO}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Methylarsinsäure im Wasserstoffstrom auf 130° (BAUD, *C. r.* 139, 411). — Lösungswärme, Bildungswärme: *B.* — Zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 170–180° in Methylalkohol und  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Regeneriert in Gegenwart von Wasser Methylarsinsäure. — Natriumsalz. *B.* Durch Erhitzen des Mononatriumsalzes der Methylarsinsäure (*B.*).

Methylarsentetrachlorid  $\text{CH}_3\text{Cl}_4\text{As} = \text{CH}_3 \cdot \text{AsCl}_4$  s. S. 601.

Dijodmethylarsinsäure  $\text{CH}_3\text{O}_3\text{I}_2\text{As} = \text{CHI}_2 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$  s. Bd. II, S. 94.

Dithiomethylarsinsäureanhydrid, Methylarsendisulfid  $\text{CH}_3\text{S}_2\text{As} = \text{CH}_3 \cdot \text{AsS}_2$ . *B.* Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine angesäuerte Lösung von Methylarsinsäure (G. MEYER, *B.* 16, 1440; KLINGER, KREUTZ, *A.* 249, 153). — Gelbe gummiartige Masse (aus Chloroform). Riecht sehr widrig; sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in  $\text{CS}_2$  und Chloroform; ziemlich leicht löslich in Natronlauge, schwer in Ammoniak und daraus durch Salzsäure fällbar (KL., KR.). — Liefert beim Erhitzen Trimethylarsinsulfid (*S.* 609) (DEHN, *Am.* 33, 135). Wird durch verd. Salpetersäure zu Methylarsinsäure oxydiert (KL., KR.).

2. Äthanarsinsäure, Äthylarsinsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{As} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ . *B.* Bei längerem Erwärmen von Äthylarsendichlorid mit mäßig starker Salpetersäure (LA COSTE, *A.* 208, 34). Durch Einw. von Äthyljodid auf Trinatriumarsenit in Gegenwart von Alkohol (AUGER, *C. r.* 137, 927) oder auf Trikaliumarsenit in wäbr.-alkoh. Lösung (DEHN, *Am.* 33, 132). Aus Äthylarsendisulfid (*S.* 615) durch Oxydation mit Salpetersäure (DEHN, *Am.* 33, 134). — Krystalle (aus Alkohol).  $\text{F}$ : 99,5° (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* 28, 360). 100 Tle. Wasser lösen bei 27° 70 Tle., bei 40° 112 Tle.; 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 25° 39,4 Tle. (DEHN, RATH, *Am. Soc.* 28, 360). — Wird von  $\text{KMnO}_4$  zum Teil ganz verbrannt, zum Teil in  $\text{Mc}$  Säure und Arsensäure gespalten (LA C.). Das Magnesiumsalz wird durch amalgamierten

Zinkstaub und alkoh. Salzsäure zu Äthylarsin reduziert (DEHN, *Am.* 33, 143). Beim Einleiten von  $H_2S$  in die salzsaure Lösung entsteht Äthylarsendisulfid (DEHN, *Am.* 33, 134). —  $Ag_2C_2H_5O_3As$ . Gelbliche perlmutterglänzende Schuppen (La C.). —  $MgC_2H_5O_3As + H_2O$  (?). Pulver. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien; 1000 g Wasser lösen bei 22° 2,31 g; 1 Liter Alkohol löst bei 25° 0,3 g (DEHN, *Am.* 33, 132).

Dithioäthylarsinsäureanhydrid, Äthylarsendisulfid  $C_2H_5S_2As = C_2H_5 \cdot AsS_2$ . B. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von äthylarsinsaurem Magnesium (DEHN, *Am.* 33, 133). — Viscöses hellgelbes Öl von eigentümlichem, unangenehmem Geruch.  $D_{20}^{25}$ : 1,836. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; schwer löslich in Ligroin, leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sehr leicht löslich in Alkalien und Alkalisulfiden; unlöslich in konz. Salzsäure. — Beim Erhitzen auf 195° entsteht Triäthylarsinsulfid (S. 609). Wird durch Salpetersäure zu Äthylarsinsäure oxydiert.

3. Propanarsinsäure, Propylarsinsäure  $C_3H_7O_3As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$ . B. Aus Trikaliumarsenit und Propyljodid in wäbr.-alkoh. Lösung (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* 28, 352). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. 100 Tle. Wasser lösen bei 26° 43 Tle. —  $MgC_3H_7O_3As + \frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle.

Dithiopropylarsinsäureanhydrid, Propylarsendisulfid  $C_3H_7S_2As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsS_2$ . B. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von propylarsinsaurem Magnesium (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* 28, 353). — Dickes hellgelbes Öl, das unterhalb  $-10^\circ$  zu einer gummiartigen Masse erstarrt. D: 1,8.

4. Isoamylarsinsäure  $C_5H_{13}O_3As = C_5H_{11} \cdot AsO(OH)_2$ . B. Analog der Propylarsinsäure (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* 28, 353). — Krystalschuppen. F: 194° (D., MC G.). 100 Tle. Wasser lösen bei 28° 0,82 Tle., 100 Tle. 95%iger Alkohol bei 21° 2,20 Tle.; unlöslich in Äther (D., MC G.). — Zersetzt sich bei 4-stdg. Erhitzen auf 285° unter Bildung von Isoamylalkohol, Arsenitrioxyd und Wasser (DEHN, WILLIAMS, *Am.* 40, 116).

Dithioisoamylarsinsäureanhydrid, Isoamylarsendisulfid  $C_5H_{11}S_2As = C_5H_{11} \cdot AsS_2$ . B. Analog dem Propylarsendisulfid (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* 28, 354). — Hellgelbes viscoses Öl, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt und nicht unzersetzt destilliert.

## 5. Arsenanaloge der Hydrazine.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot AsH \cdot AsH_2$ )

### 1. Arsenanalogon des Methylhydrazins $CH_3As_2 = CH_3 \cdot AsH \cdot AsH_2$ .

Bis-dimethylarsen, Kakodyl  $C_6H_{12}As_2 = (CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2$ . (Das Mol.-Gew. ist vaporimetrisch bestimmt; vgl. BUNSEN, *A.* 42, 32.) — B. Neben viel Kakodyloxyd bei der Destillation gleicher Teile Kaliumacetat und Arsenitrioxyd (BUNSEN, *A.* 42, 18; vgl. BAEYER, *A.* 107, 282 Anm.). Beim Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 100° in einer  $CO_2$ -Atmosphäre (BUNSEN, *A.* 42, 26). Aus Kakodylsulfid oder Kakodylbromid und Quecksilber bei 200–300° (Bu.). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Arsennatrium (CAHOUS, RICHE, *A.* 92, 361). Entsteht auch aus Dimethylarsin durch Einw. von Stickstofftetroxyd, wäbr. Chromsäure, Kaliumferricyanid oder Kakodylchlorid (DEHN, *Am.* 35, 28, 31, 35). Durch Einw. von überschüssigem Natriumhypophosphit auf Kakodylsäure in salzsaurer Lösung (AUGER, *C. r.* 142, 1153). — Widerlich riechendes Öl, das bei  $-6^\circ$  zu quadratischen Tafeln erstarrt (Bu., *A.* 42, 34). Kp: ca. 170° (Bu.). Schwerer als Wasser und darin schwer löslich (Bu.). — Zersetzt sich bei 2-stdg. Erhitzen auf 340° unter Bildung von Trimethylarsin und  $(CH_3As)_x$  (DEHN, *Am.* 40, 120; vgl. BUNSEN, *A.* 46, 38). Entzündet sich an der Luft und in Chlorgas (Bu.). Bei gemäßigttem Luftzutritt entstehen Kakodyloxyd und Kakodylsäure (Bu.). Reduziert Mercurichlorid zu Mercurchlorid (Bu.). Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht Dimethylarsin (DEHN, *Am.* 40, 97). Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure entsteht amorphes dunkelrotes „Erytharsin“  $(CH_3As)_4 + As_2O_3$  (?) (vgl. DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 10) neben anderen Produkten (Bu.). Kakodyl wird durch Chlorwasser in Kakodylchlorid verwandelt (Bu.). Kakodyl verbindet sich direkt mit Schwefel zu Kakodylsulfid und Kakodyldisulfid (Bu.). Methyljodid



wirkt auf Kakodyl unter Bildung von Tetramethylarsoniumjodid und Kakodyljodid; analog reagiert Äthyljodid (CAHOUS, A. 122, 206).

## 2. Arsenanalogon des Äthylhydrazins $C_2H_5As_2 = C_2H_5 \cdot AsH \cdot AsH_2$ .

Bis-diäthylarsen  $C_4H_{10}As_2 = (C_2H_5)_2As \cdot As(C_2H_5)_2$ . B. Aus Arsennatrium und Äthyljodid, neben Triäthylarsin (LANDOLT, A. 89, 319). Bei der Destillation von Diäthylarsenjodid (S. 609) mit Zinkamalgam (CAHOUS, RICHE, A. 92, 365). — Höchst unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet (L.). Kp: 185° bis 190° (L.). Schwerer als Wasser (L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (L.). — Verbindet sich wie Kakodyl direkt mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen (L.). Reduziert Silber- und Quecksilberlösungen (L.). Gibt mit  $HgCl_2$  in Alkohol die Verbindung  $C_4H_{10}O_2Cl_2AsHg_2$  (s. u.) (L., A. 92, 369).

Verbindung  $C_4H_{10}O_2Cl_2AsHg_2 = (C_2H_5)_2AsCl_3 + 2HgO$  (?). B. Aus Bis-diäthylarsen und  $HgCl_2$  in Alkohol bei Wasserbadtemperatur (L., A. 92, 369). — Weißes krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

Verbindung  $C_8H_{22}OCl_2As_2Hg_4 = (C_2H_5)_2AsH - \underset{\text{O}}{\text{AsH}}(C_2H_5)_2 + 4HgCl_2$  (?) s. bei Diäthylarsin, S. 602.

## XXI. C-Antimon-Verbindungen.

### 1. Stibine.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot SbH_3$ .)

#### 1. Stibinomethan, Methylstibin $CH_3Sb = CH_3 \cdot SbH_3$ .

**Trimethylstibin, Antimontrimethyl**  $C_3H_9Sb = (CH_3)_3Sb$ . *B.* Durch Destillation von Tetramethylstiboniumjodid mit Antimonkalium im Kohlendioxydstrom (LANDOLT, *J. pr.* [1] **84**, 330; *J.* **1861**, 569). — *Darst.* Aus 18,9 g Antimontrichlorid und Methylmagnesiumjodid (aus 6,1 g Mg und 35,5 g  $CH_3I$ ) in Äther (HIBBERT, *B.* **30**, 160). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch.  $Kp_{760}$ : 80,6° (korr.) (L.).  $D_{15}$ : 1,523 (L.). Sehr wenig löslich in Wasser und verd. Alkohol, leicht in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (L.). — Oxydiert sich leicht an der Luft, entzündet sich aber nur bei Anwendung größerer Quantitäten (L.). Im Chlorgase tritt Entzündung ein (L.). Scheidet aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzlösungen die Metalle ab (L.). Verbindet sich direkt mit Schwefel und den Halogenen (L.). Liefert mit Jodcyan in äther. Lösung bei -20° ein nicht isolierbares Additionsprodukt, das durch Wasser oder Alkohol in Trimethylstibinoxyjodid  $(CH_3)_3SbI_2 + (CH_3)_3SbO$  (S. 620) übergeht (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1514).

**Tetramethylstiboniumhydroxyd**  $C_4H_{12}OSb = (CH_3)_4Sb \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethylstibin und Methyljodid; man erhält es daher bei der Destillation von Methyljodid mit Antimonnatrum (1 Tl. Na, 4 Tle. Sb), indem das übergehende Gemenge von Methyljodid und Trimethylstibin sich in der Vorlage vereinigt (LANDOLT, *J. pr.* [1] **84**, 329; *A.* **84**, 44). Die freie Base wird aus dem Jodid durch Behandlung mit Silberoxyd erhalten (L., *A.* **84**, 50). — Zerfließliche krystallinische Substanz, welche dem Ätzkali gleicht. Sublimiert zum Teil unzersetzt (L., *A.* **84**, 51). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L., *A.* **84**, 50). Reagiert stark alkalisch, macht die Haut schlüpfrig und zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an (L., *A.* **84**, 50). Die wäßr. Lösung bildet mit Salzsäure Nebel (L., *A.* **84**, 51). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 300. Fällt Metalloxyde, sogar Baryt (L., *A.* **84**, 51). Bildet mit Säuren neutrale und saure, krystallisierende Salze, die nicht brechennerregend wirken (L., *A.* **84**, 47, 49). — Verhalten einer wäßr. Lösung des Jodids bei der Elektrolyse: L., *A.* **84**, 56. — Salze.  $C_4H_{12}Sb \cdot Cl$ . Sechseckige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther (LANDOLT, *A.* **84**, 59). —  $C_4H_{12}Sb \cdot Br$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). —  $C_4H_{12}Sb \cdot I$ . Sechseckige hexagonale (vom RATH, *Ann. d. Physik* **110**, 115) Tafeln. Löst sich in 3,3 Tln. Wasser bei 23° (L.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). —  $(C_4H_{12}Sb)_2S$ . Amorphes grünes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). Oxydiert sich rasch an der Luft (L.). —  $C_4H_{12}Sb \cdot ClO_3$ . Reguläre Würfel (Fock, *Z. Kr.* **25**, 348). —  $C_4H_{12}Sb \cdot IO_3 + 2H_2O$ . Farblose Nadeln (F.). —  $C_4H_{12}Sb \cdot IO_4$ . Reguläre Krystalle (F.). —  $(C_4H_{12}Sb)_2SO_4 + 5H_2O$ . Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 150°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (L.). —  $C_4H_{12}Sb \cdot SO_4H$ . Viereckige Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther (L.). —  $(C_4H_{12}Sb)_2CrO_4$ . Hellgelbe Krystallkörner. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (WESTPHAL, Dissertation [Berlin 1895], S. 28). —  $C_4H_{12}Sb \cdot CrO_4H$ . Rote reguläre (F.; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **2**, 310) Krystalle. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (W.). —  $C_4H_{12}Sb \cdot NO_3$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther (L.). — Cyanid  $C_4H_{12}Sb \cdot CN + H_2O$ . Rhombische (pseudotetragonale) (F.; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **1**, 235) Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W.). — Oxalat. Wasserhaltige zerfließliche Krystalle. Leicht löslich

in Wasser, löslich in Alkohol (L.). — Malat  $(C_4H_9Sb)_2C_4H_4O_6$ . Hexagonale (F.) Tafeln. F:  $70^\circ$  (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W.). — Saures Tartrat. Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (W.; vgl. L.). — Tetramethylstibonium-antimonyl-tartrat  $(C_4H_9Sb)(SbO)C_4H_4O_6$ . Weißes Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (W.). — Ferrocyanid  $(C_4H_9Sb)_4Fe(CN)_6 + 12H_2O$ . Monoklin prismatische (F.; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 330), gelbliche Krystalle. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei (W.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (W.). — Ferricyanid  $(C_4H_9Sb)_4Fe(CN)_6 + H_2O$ . Gelbe Blättchen. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei (W.). — Chloroplatinat  $2C_4H_9Sb \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangegelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (L.).

## 2. Stibinoäthan, Äthylstibin $C_2H_7Sb = C_2H_5 \cdot SbH_2$ .

Triäthylstibin, Antimontriäthyl  $C_6H_{15}Sb = (C_2H_5)_3Sb$ . B. Aus Antimonkalkum und Äthyljodid (LÖWIG, SCHWEIZER, A. 75, 315). Aus Antimontrichlorid und Zinkdiäthyl (A. W. HOFMANN, A. 108, 357) oder Quecksilberdiäthyl (BUCKTON, Soc. 16, 22; J. 1863, 470). Durch Destillation von Triäthylstibindijodid (S. 620) mit Zink (BUCKTON, Soc. 13, 118; J. 1860, 373). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch, die bei  $-29^\circ$  noch nicht erstarrt (L., SCH., A. 75, 323).  $Kp_{760}$ :  $158,5^\circ$  (L., SCH., A. 75, 327).  $D_{16}^{20}$ : 1,3244 (L., SCH., J. 1850, 471). Leicht löslich in Alkohol und Äther (L., SCH., A. 75, 323). — Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weißer Flamme (L., SCH., A. 75, 323). Mit rauchender Salzsäure entsteht Triäthylstibindichlorid und Wasserstoff (L., SCH., A. 75, 342).

Methyltriäthylstiboniumhydroxyd  $C_7H_{15}OSb = (C_2H_5)_3(CH_3)Sb \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Triäthylstibin und Methyljodid in Gegenwart von Wasser (FRIEDLÄNDER, J. 1857, 423); aus dem Jodid erhält man durch Silberoxyd die freie Base. — Gelbliches, nicht flüchtiges Öl von stark alkal. Reaktion. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt viele Metalloxyde. — Salze.  $C_7H_{15}Sb \cdot Cl$ . Nadeln. —  $C_7H_{15}Sb \cdot I$ . Luftbeständige Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther. Löslich in ca. 2 Tln. Wasser bei  $20^\circ$ . —  $(C_7H_{15}Sb)_2SO_4$ . Äußerst zerfließlich. F:  $100^\circ$ . — Nitrat. Wasserfreie Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Formiat.  $C_7H_{15}Sb \cdot CHO_2$ . Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich in heißem Wasser. — Acetat. Wasserfreie Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat  $(C_7H_{15}Sb)_2C_2O_4$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Dioxalat  $C_7H_{15}Sb \cdot C_2O_4H$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_7H_{15}Sb \cdot I + HgI_2$ . Gelbe Tafeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. —  $2C_7H_{15}Sb \cdot I + 3HgI_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Tetraäthylstiboniumhydroxyd  $C_8H_{21}OSb = (C_2H_5)_4Sb \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Triäthylstibin und Äthyljodid in Gegenwart von Wasser bei  $100^\circ$  (LÖWIG, A. 97, 323). Eine Doppelverbindung des Jodids mit  $HgI_2$  entsteht durch Erhitzen von Äthyljodid mit Antimonquecksilber  $Sb_2Hg_2$  im geschlossenen Rohr auf  $183^\circ$  (PARTHEIL, MANNEHEIM, Ar. 238, 174). — Die durch Silberoxyd aus den Salzen erhaltene freie Base ist ein dickes Öl von stark alkal. Reaktion. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). Starke Base, die sich mit Schwefelwasserstoff ohne Bildung von Antimonsulfid verbindet (L.). — Die meist zerfließlichen Salze krystallisieren und schmecken bitter (L.). —  $C_8H_{21}Sb \cdot Cl$  (bei  $100^\circ$ ). Zerfließliche (L.; P., M.) Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (L.). —  $C_8H_{21}Sb \cdot Br$  (bei  $100^\circ$ ). Wasserhaltige, nicht zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). —  $C_8H_{21}Sb \cdot I + \frac{1}{2}H_2O$ . Weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig in Äther (P., M.). —  $C_8H_{21}Sb \cdot I + \frac{1}{2}H_2O$ . Säulen. 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  19,02 Tle. wasserfreies Salz (L.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (L.). —  $(C_8H_{21}Sb)_2SO_4$ . Äußerst zerfließliche, kleine Krystalle (L.). —  $C_8H_{21}Sb \cdot NO_3$  (bei  $100^\circ$ ). Zerfließliche lange Nadeln (L.). — Oxalat.  $(C_8H_{21}Sb)_2C_2O_4$ . Krystallinisch (L.). —  $C_8H_{21}Sb \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. F:  $178^\circ$ . Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Äther (P., M.). —  $4C_8H_{21}Sb \cdot Cl + 3HgCl_2$ . Weißes Pulver. Schwer löslich in Wasser (L.). —  $4C_8H_{21}Sb \cdot I + 3HgI_2$ . Weiße Säulen (aus Alkohol). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (L.). —  $C_8H_{21}Sb \cdot I + HgI_2$ . Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F:  $93-95^\circ$ ; unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in Aceton (P., M.). —  $2C_8H_{21}Sb \cdot Cl + 3HgCl_2$ . Weiße Blätter. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). —  $2C_8H_{21}Sb \cdot I + 3HgI_2$ . Weiße Säulen (aus Alkohol). F: ca.  $70^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kochendem Alkohol (L.). —  $C_8H_{21}Sb \cdot Cl + 4HgCl_2$ . Weiße Krystalle (aus Wasser). F:  $141-142^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (P., M.). —  $3C_8H_{21}Sb \cdot Br + 2BiBr_3$ . Hellgelb (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 8, 342). —  $3C_8H_{21}Sb \cdot I + 2BiBr_3$ . Gelb (J.). —  $3C_8H_{21}Sb \cdot I + Bi_2ClI_5$  (J.). —  $3C_8H_{21}Sb \cdot I + 2BiI_3$ . Rote sechseckige Tafeln (J.). —  $C_8H_{21}Sb \cdot Cl + BiCl_3$ . Hellgelb (J.). —  $2C_8H_{21}Sb \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle. Schwer löslich in

Alkohol (BUCKTON, *Soc.* 13, 119; *J.* 1860, 373; P., M.) und kaltem Wasser (P., M.), leichter in heißem salzsäurehaltigen Wasser und Aceton, unlöslich in Äther (P., M.). Zersetzt sich bei 141° (P., M.).

**Sb.Sb-Dijod-äthylstibin, Äthylidijodstibin, Äthylantimondijodid**  $C_2H_5I_2Sb = C_2H_5 \cdot SbI_2$ . *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Antimontrichlorid in Äther erhält man ein Gemisch von  $C_2H_5 \cdot SbCl_2$  und  $C_2H_5 \cdot SbBr_2$ ; dieses behandelt man mit Salzsäure und überschüssigem Kaliumjodid (AUGER, BILLY, *C. r.* 139, 599). — Goldgelbe Blättchen. *F:* 43°. Zersetzt sich gegen 200°. Riecht stechend und greift die Schleimhäute stark an. — Wird durch Wasser unter Bildung eines gelben Oxyjodids zersetzt. Wird durch Natriumcarbonat in sehr wenig lösliches Äthylantimon-monoxyd (Äthylstibinoxyd)  $C_2H_5 \cdot SbO$  verwandelt.

### 3. 1-Stibino-propan, Propylstibin $C_3H_7Sb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SbH_2$ .

**Tetrapropylstiboniumhydroxyd**  $C_{12}H_{25}OSb = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4Sb \cdot OH$ . *B.* Durch Erhitzen von Antimonquecksilber  $Sb_2Hg_3$  mit Propyljodid im geschlossenen Rohr auf 183° entsteht eine Doppelverbindung des Jodids mit Quecksilberjodid (PARTHEIL, MANNHEIM, *Ar.* 238, 180). Das Jodid entsteht auch aus Antimonkalium und Propyljodid (P., M., *Ar.* 238, 182). Beide Salze liefern mit Silberoxyd die freie Base. — Widerwärtig riechende, hygroskopische Masse. — Salze. Chlorid. Hygroskopische Nadeln. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. —  $C_{12}H_{25}Sb \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Nadelchen. *F:* 98°. Sehr leicht löslich in Aceton und warmem Alkohol, sehr wenig in Äther. —  $C_{12}H_{25}Sb \cdot Cl + HgCl_2$ . Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). *F:* 120–121°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther. —  $C_{12}H_{25}Sb \cdot I + HgI_2$ . Gelbe säulenförmige Krystalle. *F:* 103,5°. Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser und Äther. —  $2C_{12}H_{25}Sb \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbrote Oktaeder. *F:* 133° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther.

### 4. Isoamylstibin $C_5H_{13}Sb = C_5H_{11} \cdot SbH_2$ .

**Triisoamylstibin, Antimontriisoamyl**  $C_{15}H_{33}Sb = (C_5H_{11})_3Sb$ . *B.* Aus Antimonkalium und Isoamyljodid (CRAMER, *J.* 1855, 590; BERLÉ, *A.* 97, 316). — An der Luft rauchende, aber nicht selbstentzündliche dicke Flüssigkeit (C.; B.). *D:* 1,0587 (C.); *D*<sup>17</sup>: 1,1333 (B.). Leicht löslich in Äther, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Wasser (B.). — Reagiert nicht mit Isoamyljodid bei 100° (B.).

## 2. Hydroxystibine.

[Verbindungen vom Typus  $R \cdot Sb^{III}H \cdot OH$  bzw.  $R \cdot Sb^VH_2O$  bzw.  $R \cdot Sb^VH_2(OH)_2$ .]

### 1. Methylhydroxystibin, Methylstibinoxyd $CH_3OSb = CH_3 \cdot SbH \cdot OH$ bzw. $CH_3 \cdot SbH_2O$ .

**Trimethylstibinoxyd**  $C_3H_7OSb = (CH_3)_3SbO$  bzw. seine Salze  $(CH_3)_3SbAc_2$ . *B.* Neben anderen Produkten beim langsamen Verdunsten einer äther. Lösung von Trimethylstibin an der Luft (LANDOLT, *J. pr.* [1] 84, 332; *J.* 1861, 570). Zur Reindarstellung zersetzt man das Sulfat  $(CH_3)_3SbSO_4$  mit Barytwasser (L.). — Strahlig-krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). Gibt in wäßr. Lösung mit Metallsalzen Niederschläge (L.). — Salze.  $(CH_3)_3SbCl_2 + (CH_3)_3SbO$ . Formulierung nach HANTZSCH, HIBBERT (*B.* 40, 1512):  $[(CH_3)_3SbCl_2]_2O$ . *B.* Aus den Komponenten (L.). Reguläre Oktaeder (L., vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 291). Löslich in Wasser und Alkohol. —  $(CH_3)_3SbCl_2$  (Trimethylstibindichlorid). *B.* Aus Trimethylstibin und Chlor in Schwefelkohlenstoff (LANDOLT, *J. pr.* [1] 84, 334; *J.* 1861, 571). Aus Trimethylstibinoxyd und Salzsäure (L.). Beim Erhitzen von Trimethylstibin mit Salzsäure im geschlossenen Rohr (L.). Eine Doppelverbindung von Trimethylstibindichlorid mit Methylquecksilberchlorid entsteht aus Antimontrichlorid und Quecksilberdimethyl (BUCKTON, *Soc.* 16, 22; *J.* 1863, 470). Hexagonale (VOM RATH, *J. pr.* [1] 84, 334) Säulen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser; löslich in heißem Alkohol (L.). —  $(CH_3)_3SbBr_2 + (CH_3)_3SbO$ . *B.* Aus den Komponenten (L.; HANTZSCH, HIBBERT, *B.* 40, 1512). Reguläre Oktaeder (L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 291); Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Leitfähigkeit in wäßr. Lösung:  $\text{HA.}, \text{Hr.} - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbBr}_2$  (Trimethylstibindibromid). *B.* Aus Trimethylstibin und Brom in Alkohol (L.). Hexagonale (?) Krystalle (L.). In Wasser und Alkohol schwer löslich in der Kälte, leicht in der Wärme (L.). Läßt sich mit Natronlauge und Phenolphthalein wie freie Säure titrieren ( $\text{HA.}, \text{Hr.}, \text{B. 40, 1512}$ ). Leitfähigkeit der wäßr. Lösung:  $\text{HA.}, \text{Hr.} - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbI}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO}$ . *B.* Beim Umkrystallisieren des unbeständigen Jodcyan-Additionsproduktes des Trimethylstibins ( $\text{HA.}, \text{Hr.}, \text{B. 40, 1514}$ ). Citronengelbe reguläre Oktaeder (L.; vgl. *Groth, Ch. Kr. 1, 291*). Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Wasser (L.).  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbI}_2$  (Trimethylstibindijodid). *B.* Aus Trimethylstibin und Jod in Alkohol (L.). Aus Antimon und  $\text{CH}_3\text{I}$  bei  $140^\circ$  (*Bu., Soc. 13, 119; J. 1860, 374*). Sechseckige Prismen (aus Wasser); Nadeln (aus Alkohol).  $F: 107^\circ$  (L.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther (L.).  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbS}$  (Trimethylstibinsulfid). *B.* Aus Trimethylstibin und Schwefel in Äther oder durch Behandeln einer wäßr. Lösung von Trimethylstibinoxyd mit  $\text{H}_2\text{S}$  (L.). Durch Zersetzen von Trimethylstibindibromid mit Kaliumäthylat in Äther und Behandeln des Filtrats mit  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{HA.}, \text{Hr.}, \text{B. 40, 1515}$ ). Krystalle (aus Alkohol).  $F: 168^\circ$  (Zers.) ( $\text{HA.}, \text{Hr.}$ ). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (L.).  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbSO}_4$ . *B.* Aus Trimethylstibindijodid und Silbersulfat (L.). Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{NO}_3)_2$ . Wawellitartige Krystalle (L.).  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{SCN})_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Trimethylstibindichlorid mit  $\text{KSCN}$  in Alkohol ( $\text{HA.}, \text{Hr.}, \text{B. 40, 1513}$ ). Weiße Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser und organischen Mitteln, sehr wenig in kaltem Wasser.

## 2. Äthylhydroxystibin, Äthylstibinoxyd $\text{C}_2\text{H}_7\text{OSb} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SbH} \cdot \text{OH}$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SbH}_2\text{O}$ .

Triäthylstibinoxyd  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OSb} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO}$  bzw. seine Salze  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbAc}_3$ . *B.* Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Triäthylstibin an der Luft, neben der Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$  (*LÖWIG, A. 88, 323*). In reinem Zustand wird es aus der Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbSO}_4$  mit Baryt dargestellt (L., *SCHWEIZER, A. 75, 330*). — Zäh durchsichtige Masse von intensiv bitterem und beißendem Geschmack (L., *SCHW.; MERCK, A. 97, 332*; vgl. *STRECKER, A. 105, 310*). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther (L., *SCHW.; M.*). Reagiert stark alkalisch und verhält sich wie eine starke Base (L., *SCHW.; M.*). Verbindet sich mit Säuren unter Wasseraustritt (L., *SCHW.*). — Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ . Amorphes Pulver. Löslich in Wasser und Alkohol (L., *A. 88, 323*). — Salze.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO}$ . *B.* Aus der Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbI}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO}$  (s. u.) und  $\text{HgCl}_2$  in Wasser (*MERCK, A. 97, 332*; vgl. *STRECKER, A. 105, 310*). Strahlige zerfließliche Masse (M.).  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$  (Triäthylstibindichlorid). *B.* Aus Triäthylstibin oder Triäthylstibinoxyd und Salzsäure (L., *SCHW., A. 75, 342*). Aus Antimonpentachlorid und Äthylmagnesiumjodid, neben anderen Produkten (*PFEIFFER, SCHNURMANN, B. 37, 320*). Farblose Flüssigkeit von terpenartigem Geruch, die bei  $-12^\circ$  noch nicht erstarrt (L., *SCHW.*).  $D_{17}^{25}: 1,540$  (L., *SCHW.*). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (L., *SCHW.*).  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbBr}_2$  (Triäthylstibindibromid). *B.* Aus Triäthylstibin und Brom in Alkohol (L., *SCHW., A. 75, 340*). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehm terpenartigem Geruch, die beim Erwärmen stark zu Tränen reizt. Erstarrt bei  $-10^\circ$  krystallinisch.  $D_{17}^{25}: 1,953$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbI}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO}$ . *B.* Durch Behandeln von Triäthylstibindijodid mit alkoh. Ammoniak (*MERCK, A. 97, 330*). Aus Triäthylstibindijodid und Triäthylstibinoxyd in Alkohol (*STRECKER, A. 105, 308*). Oktaeder oder Tetraeder.  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbI}_2$  (Triäthylstibindijodid). *B.* Aus Triäthylstibin und Jod in Alkohol (L., *SCHW.*). Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Äthyljodid auf  $140^\circ$  (*BUCKTON, Soc. 13, 116; J. 1860, 372 Anm. 1*). Nadeln.  $F: 70,5^\circ$  (L., *SCHW.*). Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (L., *SCHW.*).  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbS}$  (Triäthylstibinsulfid). *B.* Aus Triäthylstibinoxyd und Schwefelwasserstoff in Alkohol (*MERCK, A. 97, 333*). Aus Triäthylstibin und Schwefel in Äther (*LÖWIG, SCHWEIZER, A. 75, 335*). Silberglänzende, unangenehm riechende Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Äther (L., *SCHW.*). Schmilzt oberhalb  $100^\circ$  (L., *SCHW.*). Die wäßr. Lösung verhält sich wie eine Lösung von Kaliumsulfid (L., *SCHW.*).  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ . *B.* Durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine wäßr. Lösung der Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$  (s. o.) oder aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbS}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (L., *A. 88, 324*). Hellgelbes übelriechendes Pulver.  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbSe}$  (Triäthylstibinselenid). *B.* Aus Triäthylstibin und Selen in Äther (L., *SCHW., A. 75, 337*). Zersetzt sich allmählich an der Luft.  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbSO}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbI}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO}$  (s. o.) und Silbersulfat (*MERCK*; vgl. *STRECKER, A. 105, 310*). Zerfließliche gummiartige Masse.  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbSO}_4$ . *B.* Aus Triäthylstibinsulfid und Kupfersulfat in Wasser (L., *SCHW., A. 75, 334*). Krystalle. Schmilzt etwas oberhalb  $100^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther.  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{NO}_3)_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbI}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbO}$  (s. o.) und Silbernitrat (*MERCK*; vgl. *STRECKER, A. 105, 310*). Strahlige Masse. Leicht löslich in Wasser (M.).  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{NO}_3)_2$ .

B. Durch Auflösen von Triäthylstibin oder Triäthylstibinoxyd in verd. Salpetersäure (L., Schw.). Krystalle. F: 62,5°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther.

3. Isoamylhydroxystibin, Isoamylstibinoxyd  $C_5H_{13}OSb = C_5H_{11} \cdot SbH \cdot OH$  bzw.  $C_5H_{11} \cdot SbH_2O$ .

Triisoamylstibinoxyd  $C_{15}H_{33}OSb = (C_5H_{11})_3SbO$ . —  $(C_5H_{11})_3SbCl_2$  (Triisoamylstibindichlorid). B. Man läßt Triisoamylstibin sich an der Luft oxydieren und löst dann in Salzsäure (BERLÉ, A. 97, 318). Zähflüssig. Löslich in Alkohol und Äther; wird aus der alkoh. Lösung durch Wasser gefällt. —  $(C_5H_{11})_3SbBr_2$  (Triisoamylstibindibromid). Öl. —  $(C_5H_{11})_3SbI_2$  (Triisoamylstibindijodid). Öl. —  $(C_5H_{11})_3SbS + Sb_2S_3$  (?). Braungelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. —  $(C_5H_{11})_3SbSO_4$ . Öl. —  $(C_5H_{11})_3Sb(NO_3)_2$ . Krystalle. F: ca. 20°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in wäßr. Alkohol.

### 3. Stibinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus  $R \cdot Sb^{III}(OH)_2$  bzw.  $R \cdot Sb^VH(OH)_2$  bzw.  $R \cdot Sb^VH(:O) \cdot OH$ .]

Methanstibinigsäure, Methylstibinigsäure  $CH_5O_2Sb = CH_3 \cdot SbH(:O) \cdot OH$ .

Ansulphhydrid der Dithiodimethylstibinigsäure  $C_4H_{12}S_3Sb_2 = [(CH_3)_2SbS]_2S$ . B. Entsteht neben  $(CH_3)_3SbS$  (S. 620) beim Einleiten von  $H_2S$  in eine äther. Lösung von Trimethylstibin, welche an der Luft gestanden und sich oxydiert hat (LANPOLT, J. 1861, 571). — Gelb. Schmilzt unter 100°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, leicht in Schwefelammonium.

### 4. Antimonanalogon eines Hydrazins.

Antimonanalogon des Isoamylhydrazins  $C_5H_{14}Sb_2 = C_5H_{11} \cdot SbH \cdot SbH_2$ .

Bis-diisoamylantimon, Antimondiisoamyl  $C_{20}H_{44}Sb_2 = (C_5H_{11})_2Sb \cdot Sb(C_5H_{11})_2$ . B. Bei der Destillation von Triisoamylstibin (BERLÉ, A. 97, 321). — Grünlichgelbe, eigentümlich aromatisch riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser. — Raucht nicht an der Luft, explodiert aber heftig in Sauerstoff.

## XXII. C-Wismut-Verbindungen.

### 1. Bismutine.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot BiH_2$ .)

#### 1. Methylbismutin $CH_3Bi = CH_3 \cdot BiH_2$ .

**Trimethylbismutin, Wismuttrimethyl**  $C_3H_9Bi = (CH_3)_3Bi$ . *B.* Beim Eingießen einer äther. Lösung von  $BiBr_3$  in eine äther. Lösung eines geringen Überschusses von Zinkdimethyl; man destilliert den Äther im  $CO_2$ -Strom ab, zerlegt den Rückstand im Wasserstoffstrom durch Natronlauge und destilliert das freie Wismuttrimethyl im Wasserstoffstrom (MARQUARDT, *B.* 20, 1517). — Unangenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht.  $Kp$ :  $110^\circ$ . Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.  $D^{18}$ : 2,30. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Explodiert heftig beim Erhitzen an der Luft. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Wird durch konz. Salzsäure in  $BiCl_3$  und Methan zerlegt. Liefert mit Chlor oder Brom die Verbindungen  $(CH_3)_2BiCl$  bzw.  $(CH_3)_2BiBr$  (S. 623). Verbindet sich mit  $BiCl_3$  in Eisessig oder mit  $BiBr_3$  in Äther zu  $CH_3 \cdot BiCl_2$  oder  $CH_3 \cdot BiBr_2$  (S. 623). Reagiert mit Methyljodid bei  $150^\circ$  nicht; bei  $200^\circ$  entstehen  $CH_3 \cdot BiI_2$  und Äthan.

#### 2. Äthylbismutin $C_2H_5Bi = C_2H_5 \cdot BiH_2$ .

**Triäthylbismutin, Wismuttriäthyl**  $C_6H_{15}Bi = (C_2H_5)_3Bi$ . *B.* Aus Wismutkalium (durch Glühen von 5 Tln. Wismut mit 4 Tln. Weinstein bereitet) und Äthyljodid (BREED, *A.* 92, 106). Aus  $BiBr_3$  und Zinkdiäthyl in Äther (MARQUARDT, *B.* 20, 1519). — Höchst unangenehm riechendes Öl.  $Kp_{76}$ :  $107^\circ$  (M.). Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck mit Explosion (B.; DÜNHaupt, *A.* 92, 372). Mit Wasserdampf unzersetzt destillierbar.  $D$ : 1,82 (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Petroläther (M.), unlöslich in Wasser (B.). — Raucht an der Luft stark und entzündet sich (B.; M.). Eine äther. Wismuttriäthyllösung scheidet an der Luft  $Bi(OH)_3$  ab (D.). Liefert mit Brom in Petrolätherlösung  $(C_2H_5)_2BiBr$  (M.). Bewahrt man eine mit  $H_2S$  gesättigte äther. Lösung von Wismuttriäthyl längere Zeit auf, so scheidet sich  $Bi_2S_3$  ab; dieses entsteht auch beim Kochen der alkoh. Lösung mit Schwefel (D.). Beim Hinzufügen einer warmen verd. alkoh. Lösung von Wismuttriäthyl zu einer ebensolchen Lösung von  $HgCl_2$  wird  $HgCl$  gefällt; gibt man umgekehrt die  $HgCl_2$ -Lösung zu der Lösung des Wismuttriäthyls, so entsteht Äthylwismutdichlorid (S. 624) (D.).

#### 3. Isobutylbismutin $C_4H_{11}Bi = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot BiH_2$ .

**Triisobutylbismutin, Wismuttriisobutyl**  $C_{12}H_{27}Bi = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3Bi$ . *B.* Aus Zinkdiisobutyl und  $BiBr_3$  in Äther, analog der Methylverbindung (MARQUARDT, *B.* 21, 2038). — An der Luft rauchende Flüssigkeit.  $Kp_{74}$ :  $160-162^\circ$  (Zers.).

#### 4. Isoamylbismutin $C_5H_{13}Bi = C_5H_{11} \cdot BiH_2$ .

**Triisoamylbismutin, Wismuttriisoamyl**  $C_{15}H_{33}Bi = (C_5H_{11})_3Bi$ . Vgl. darüber MARQUARDT, *B.* 21, 2041.

## 2. Hydroxybismutine.

(Verbindungen vom Typus  $R \cdot Bi^{III}H \cdot OH$  bzw.  $R \cdot Bi^VH_3O$ .)

### 1. Methylhydroxybismutin $CH_3OBi = CH_3 \cdot BiH \cdot OH$ .

Dimethylwismuthydroxyd  $C_2H_5OBi = (CH_3)_2Bi \cdot OH$ . *B.* Man versetzt eine frisch bereitete äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Wismuttrimethyl mit 1 Mol.-Gew.  $BiBr_3$  und zerlegt das ausgeschiedene ölige Doppelsalz durch Wasser (MARQUARDT, *B.* 20, 1523). — Krystallinisch. Verbrennt sofort nach dem Trocknen. Wird von Salzsäure in  $BiCl_3$  und Methan zerlegt. Liefert mit Methyljodid bei  $100^\circ$   $CH_3 \cdot BiI_2$  (s. u.).

Dimethylwismutchlorid  $C_2H_5ClBi = (CH_3)_2BiCl$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine stark abgekühlte Lösung von Wismuttrimethyl in Petroläther (*M.*, *B.* 20, 1519). — Krystallpulver. Läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren. Schmilzt unter Luftabechluß bei  $116^\circ$ . Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. — Verbrennt bei gelindem Erhitzen.

Dimethylwismutbromid  $C_2H_5BrBi = (CH_3)_2BiBr$ . *B.* Aus Wismuttrimethyl in Petroläther und Brom in einem indifferenten Gasstrom unter Kühlung (*M.*, *B.* 20, 1520). — Weißes, an der Luft haltbares Pulver, das sich nicht unzersetzt umkrystallisieren läßt. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Entzündet sich leicht beim Erwärmen.

### 2. Äthylhydroxybismutin $C_2H_5OBi = C_2H_5 \cdot BiH \cdot OH$ .

Diäthylwismutbromid  $C_2H_5BrBi = (C_2H_5)_2BiBr$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Wismuttriäthyl in Petroläther (MARQUARDT, *B.* 20, 1521). — Pulverig. Entzündet sich an der Luft.

Triäthylwismutsulfid  $C_2H_5_3S_2Bi = (C_2H_5)_3BiS$ . —  $(C_2H_5)_3BiS + Bi_2S_3$ . *B.* Bei der Einw. von  $H_2S$  auf durch Oxydation verändertes Wismuttriäthyl (DÜNHaupt, *A.* 92, 373, 375). — Gelb. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelammonium.

### 3. Isobutylhydroxybismutin $C_4H_{11}OBi = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot BiH \cdot OH$ .

Diisobutylwismutbromid  $C_4H_{11}BrBi = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2BiBr$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Wismuttriisobutyl und 1 Mol.-Gew. Brom in Petroläther im  $CO_2$ -Strom unter Kühlung (MARQUARDT, *B.* 21, 2039). — Tafeln. Verbrennt beim Stehen an der Luft und beim Erwärmen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Petroläther.

## 3. Dihydroxybismutine.

[Verbindungen vom Typus  $R \cdot Bi(OH)_2$ .]

### 1. Verbindung $CH_3O_2Bi = CH_3 \cdot Bi(OH)_2$ .

Methylwismutoxyd  $CH_3O_2Bi = CH_3 \cdot BiO$ . *B.* Eine frisch bereitete äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Wismuttrimethyl [aus  $Zn(CH_3)_2$  und  $BiBr_3$  bereit] wird sofort mit 4 Mol.-Gew.  $BiBr_3$  versetzt, der gebildete Niederschlag wird mit Äther gewaschen, in Alkohol gelöst und durch Ammoniak gefällt (MARQUARDT, *B.* 20, 1522). — Entzündet sich beim geringsten Erwärmen, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Wasser. Löst sich, frisch gefällt, sehr leicht in Natronlauge, schwer oder gar nicht in Ammoniak.

Methylwismutdichlorid  $CH_3Cl_2Bi = CH_3 \cdot BiCl_2$ . *B.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von  $BiCl_3$  mit Wismuttrimethyl (MARQUARDT, *B.* 20, 1520). — Blättchen. *F.*  $242^\circ$ . Unlöslich in Äther; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Methylwismutdibromid  $CH_3Br_2Bi = CH_3 \cdot BiBr_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Wismuttrimethyl und 2 Mol.-Gew.  $BiBr_3$  in Äther (MARQUARDT, *B.* 20, 1521). — Gelbes Pulver. *F.*  $214^\circ$ . Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Methylwismutdijodid  $CH_3I_2Bi = CH_3 \cdot BiI_2$ . *B.* Aus Wismuttrimethyl und Methyljodid bei  $200^\circ$  (MARQUARDT, *B.* 20, 1521). — Ziegelrote Krystalle, die im auffallenden Lichte grün erscheinen. Schmilzt unter Zers. bei  $225^\circ$ . Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol.



**2. Verbindung**  $C_2H_5O_2Bi = C_2H_5 \cdot Bi(OH)_2$ .

Äthylwismutdichlorid  $C_2H_5Cl_2Bi = C_2H_5 \cdot BiCl_2$ . *B.* Beim Hinzufügen einer alkoh. Lösung von  $HgCl_2$  zu einer heißen alkoh. Lösung von Wismuttriäthyl (DÜNHaupt, *A.* 92, 371). Aus Wismuttriäthyl und 2 Mol.-Gew. Wismutchlorid in Eisessig (MARQUARDT, *B.* 20, 1521). — Blättchen. Gibt mit Kaliumjodid Äthylwismutdijodid  $C_2H_5 \cdot BiI_2$  (D.).

Äthylwismutdijodid  $C_2H_5I_2Bi = C_2H_5 \cdot BiI_2$ . *B.* Aus Äthylwismutdichlorid und Kaliumjodid in wäbr. Lösung (DÜNHaupt, *A.* 92, 376). Durch Erhitzen von Wismuttriäthyl mit Äthyljodid (MARQUARDT, *B.* 20, 1521). — Goldgelbe sechsseitige Blättchen (D.); hellrote Krystalle (M.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser (D). — Liefert mit KOH in wäbr.-alkoh. Lösung gelbes, amorphes Äthylwismutoxyd  $C_2H_5 \cdot BiO$  (?), das sich an der Luft entzündet und sich mit Säuren zu wenig beständigen Salzen verbindet (D.).

Äthylwismutdinitrat  $C_2H_5O_6N_2Bi = C_2H_5 \cdot Bi(NO_3)_2$ . *B.* Aus Äthylwismutdijodid und Silbernitrat in Alkohol (DÜNHaupt, *A.* 92, 378). — Strahlig-krystallinische Masse.

**3. Verbindung**  $C_4H_{11}O_2Bi = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Bi(OH)_2$ .

Isobutylwismutdibromid  $C_4H_9Br_2Bi = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot BiBr_2$ . *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von Wismuttriisobutyl und  $BiBr_3$  (MARQUARDT, *B.* 21, 2040). — Gelbe Prismen. *F.*: 124°. Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig.

## XXIII. C-Silicium-Verbindungen<sup>1)</sup>.

### 1. Abkömmlinge des Monosilans $\text{SiH}_4$ , Verbindungen, die vom Typus $\text{R} \cdot \text{SiH}_3$ ableitbar sind.

(Vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

#### A. Monosilan-derivate der Kohlenwasserstoffe.

##### 1. Methylmonosilan $\text{CH}_3\text{Si} = \text{CH}_3 \cdot \text{SiH}_3$ .

**Tetramethylmonosilan, Siliciumtetramethyl**  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si} = (\text{CH}_3)_4\text{Si}$ . *B.* Man erhitzt Zinkdimethyl mit Siliciumtetrachlorid auf  $200^\circ$  (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 136, 203). — Flüssig. Kp:  $30-31^\circ$ . Leichter als Wasser.

##### 2. Äthylmonosilan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SiH}_3$ .

**Triäthylmonosilan**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Si} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ . *B.* Neben anderen Produkten aus Orthokieselsäuretetraäthylester mit Zinkdiäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* 164, 302, 327). Aus Triäthylmonosilyl-äthyl-äther (S. 627) mit Zinkdiäthyl und Natrium (L., *A.* 164, 327). — Flüssig. Kp:  $107^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,7510. In Wasser und konz. Schwefelsäure unlöslich. Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig ein. Rauchende Schwefelsäure oxydiert leicht zu Bis-[triäthylmonosilyl]-äther (S. 627). Brom liefert Triäthylsiliciumbromid (S. 627).

**Tetraäthylmonosilan, Siliciumtetraäthyl**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Si} = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ . *B.* Durch Einw. von Zinkdiäthyl und Natrium auf Orthokieselsäuretetraäthylester (LADENBURG, *A.* 164, 302, 330). Durch Erhitzen von Siliciumtetrachlorid mit Zinkdiäthyl auf  $160^\circ$  (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 127, 31). — *Darst.* Zu 10 g Siliciumtetrachlorid und 26 g Äthylbromid in trockenem Äther fügt man 12 g Natriumdraht; man filtriert nach 2-tägigem Digerieren vom NaBr ab, verdampft den Äther und fraktioniert (KIPPING, LLOYD, *Soc.* 79, 456). — Flüssig. Kp:  $151-153^\circ$  (L., *A.* 164, 330),  $152-154^\circ$  (F., C., *A.* 127, 32).  $D_4^{20}$ : 0,8341 (L., *A.* 164, 331);  $D_4^{25}$ : 0,76819 (ABATI, *G.* 27 II, 452; *Ph. Ch.* 25, 356). In Wasser unlöslich (F., C., *A.* 127, 32).  $n_D^{20}$ : 1,42479;  $n_D^{25}$ : 1,42715;  $n_D^{30}$ : 1,43826 (A.). — Wird weder von konz. Kalilauge noch von Salpetersäure angegriffen (F., C., *A.* 127, 32). Chlor liefert Triäthyl-chloräthyl-monosilan  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$  (s. u.) (F., C., *A.* 138, 20).

**Triäthyl-chloräthyl-monosilan, Silicium-triäthyl-chloräthyl**  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ClSi} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ . *B.* In geringer Menge beim Einleiten von Chlor in Siliciumtetraäthyl (F., C., *A.* 138, 20). — Flüssig. Kp: ca.  $185^\circ$ .

**Triäthyl-oxyäthyl-monosilan, „Silicononylalkohol“**  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{OSi} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus seinem Acetat (s. u.) durch Erhitzen mit verd. alkoh. Kalilauge auf  $120-130^\circ$  (F., C., *A.* 138, 23). — Flüssig. Kp: ca.  $190^\circ$ . In Wasser unlöslich.

**Triäthyl-acetoxyäthyl-monosilan, Acetat des „Silicononylalkohols“**  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Si} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Triäthyl-chloräthyl-monosilan (s. o.) mit alkoh. Kaliumacetatlösung im Druckrohr auf  $180^\circ$  (F., C., *A.* 138, 22). — Flüssig. Kp:  $208-214^\circ$ .

<sup>1)</sup> Die im folgenden an erster Stelle benutzten Namen entsprechen den Vorschlägen STOCKS (B. 49, 108), welche 1916, also nach dem für die 4. Auflage dieses Handbuchs geltenden Literatur-Schlußtermin, erschienen sind.

- Si-Chlor-triäthylmonosilan, Triäthylsiliciumchlorid**  $C_6H_{15}ClSi = (C_2H_5)_3SiCl$   
 s. S. 627.
- SiSi-Dichlor-diäthylmonosilan, Diäthylsiliciumdichlorid**  $C_4H_{10}Cl_2Si = (C_2H_5)_2SiCl_2$   
 s. S. 629.
- SiSiSi-Trichlor-äthylmonosilan, Äthylsiliciumtrichlorid**  $C_2H_5Cl_3Si = C_2H_5 \cdot SiCl_3$   
 s. S. 630.
- Si-Brom-triäthylmonosilan, Triäthylsiliciumbromid**  $C_6H_{15}BrSi = (C_2H_5)_3SiBr$   
 s. S. 627.

**SiSi-Dichlor-bis-[β-brom-äthyl]-monosilan, Bis-[β-brom-äthyl]-siliciumdichlorid**  
 $C_4H_8Cl_2Br_2Si = (CH_2Br \cdot CH_2)_2SiCl_2$  s. S. 629.

### 3. Propylmonosilan $C_3H_{10}Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiH_3$ .

**Tripropylmonosilan, „Silicododecan“**  $C_9H_{22}Si = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3SiH$ . *B.* Entsteht neben Siliciumtetrapropyl (s. u.) beim Erhitzen von 1 Tl. Trichlormonosilan mit 2 Tln. Zinkdipropyl auf 150° (Pape, A. 222, 359). — Schwach riechende Flüssigkeit, mit leuchtender und rußender Flamme brennbar. Kp: 170–171°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,7723; D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,7621. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in konz. Schwefelsäure. — Oxydiert sich teilweise beim Kochen an der Luft. Wird beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure völlig zu Bis-[tripropylmonosilyl]-äther (S. 628) oxydiert. Brom erzeugt Tripropylsiliciumbromid (S. 628).

**Tetrapropylmonosilan, Siliciumtetrapropyl**  $C_{12}H_{28}Si = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4Si$ . *B.* Neben Tripropylmonosilan beim Erhitzen von 1 Tl. Trichlormonosilan mit 2 Tln. Zinkdipropyl auf 150° (Pape, A. 222, 370). — Flüssig. Kp: 213–214°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,7979; D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,7883. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in konz. Schwefelsäure. — Wird von Kalilauge, konz. Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Brom wirkt nur in der Wärme ein und erzeugt ein Bromid, das schon bei der Destillation im Vakuum HBr abgibt und mit alkoh. Kalilauge die Verbindung  $C_{12}H_{28}Si$  [Öl; Kp: 206–210°] liefert.

**SiSiSi-Trichlor-propylmonosilan, Propylsiliciumtrichlorid**  $C_3H_7Cl_3Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$  s. S. 630.

**Si-Brom-tripropylmonosilan, Tripropylsiliciumbromid**  $C_9H_{21}BrSi = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3SiBr$  s. S. 628.

### 4. Isobutylmonosilan $C_4H_{12}Si = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SiH_3$ .

**Triisobutylmonosilan**  $C_{12}H_{26}Si = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3SiH$ . *B.* Aus Trichlormonosilan, Isobutylchlorid und Natrium in Äther bei Gegenwart von etwas Essigester (Taurke, B. 38, 1666). — Flüssig. Kp: 204–206°.

**Si-Brom-triisobutylmonosilan, Triisobutylsiliciumbromid**  $C_{12}H_{26}BrSi = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3SiBr$  s. S. 628.

### 5. Isoamylmonosilan $C_5H_{14}Si = C_5H_{11} \cdot SiH_3$ .

**Trisoamylmonosilan**  $C_{15}H_{34}Si = (C_5H_{11})_3SiH$ . *B.* Aus Trichlormonosilan, Isoamylchlorid und Natrium in Äther (Taurke, B. 38, 1664). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 245°. Löslich in Alkohol und Äther.

**Tetraisoamylmonosilan, Siliciumtetraisoamyl**  $C_{20}H_{44}Si = (C_5H_{11})_4Si$ . *B.* Aus Siliciumtetrachlorid, Isoamylchlorid und Natrium in Äther (Taurke, B. 38, 1663). — Flüssig. Kp: 275–279°. Mischt sich in jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther.

**SiSiSi-Trichlor-isoamylmonosilan, Isoamylsiliciumtrichlorid**  $C_5H_{11}Cl_3Si = C_5H_{11} \cdot SiCl_3$  s. S. 630.

**Si-Brom-trisoamylmonosilan, Trisoamylsiliciumbromid**  $C_{15}H_{34}BrSi = (C_5H_{11})_3SiBr$  s. S. 628.

## B. Monosilan-derivat einer Oxy-Verbindung.

**Triäthyl-oxyäthyl-monosilan**  $C_6H_{16}OSi = (C_2H_5)_3Si \cdot C_2H_4 \cdot OH$  s. S. 625.

## 2. Abkömmlinge des Monosilanols $\text{SiH}_3 \cdot \text{OH}$ , Verbindungen, die vom Typus $\text{R} \cdot \text{SiH}_2 \cdot \text{OH}$ ableitbar sind.

(Vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

### A. Monosilanol-derivate der Kohlenwasserstoffe.

#### 1. Äthylmonosilanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SiH}_2 \cdot \text{OH}$ .

**Triäthylmonosilanol, Triäthylsilicol, „Silicoheptylalkohol“**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OSi} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{OH}$ . B. Durch Kochen von Triäthylmonosilanolacetat (s. u.) mit Sodalösung (LADENBURG, A. 164, 318). Aus Triäthylsiliciumchlorid (s. u.) mit kaltem, verd., überschüssigem Ammoniak (L.). Aus Bis-[triäthylmonosilyl]-äther (s. u.) durch Lösen in konz. Schwefelsäure unter Erwärmen und Füllen mit Wasser (L.). — Stark campherartig riechende Flüssigkeit. Kp:  $154^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,8709. — Verhält sich wie ein Alkohol. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Oxydationsmittel ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) sind ohne Wirkung. Rauchende Schwefelsäure bildet beim Erwärmen Silicopropionsäure (S. 629). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp:  $127^\circ$ ) auf  $200^\circ$  entsteht  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n$  (S. 628). Die Natriumverbindung gibt mit  $\text{CO}_2$  triäthylmonosilyl-kohlensaures Natrium  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$  (s. u.).

**Triäthylmonosilanol-äthyläther, Triäthylmonosilyl-äthyl-äther „Silicoheptyl-äthyläther“**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OSi} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Diäthylmonosilandioldiäthyläther (S. 629), Zinkdiäthyl und Natrium (LADENBURG, A. 164, 313). — Flüssig. Kp:  $153^\circ$ .  $D_4^{20}$  (im Mittel): 0,8403. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure. — Wird von alkoh. Ammoniak bei  $250^\circ$  nicht angegriffen. Acetylchlorid gibt bei  $180^\circ$  Triäthylsiliciumchlorid (s. u.).

**Triäthylmonosilanol-acetat, Triäthylmonosilyl-acetat, „Silicoheptylessigester“**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Si} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von Triäthylmonosilanol-äthyläther (s. o.) mit Essigsäureanhydrid auf  $250^\circ$  (L., A. 164, 317). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp:  $168^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9039. Löslich in Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Triäthylmonosilanol.

**Triäthylmonosilyl-kohlensäure, „Silicoheptylkohlensäure“**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Si} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die äther. Lösung der Natriumverbindung des Triäthylmonosilanols (L., A. 164, 321). —  $\text{NaC}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Si}$ . Amorph, zerfließlich. Hinterläßt beim Glühen Natriumcarbonat.

**Triäthylmonosilylchlorid, Si-Chlor-triäthylmonosilan, Triäthylsiliciumchlorid, „Silicoheptylchlorid“**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClSi} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ . B. Aus Triäthylmonosilanol-äthyläther durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf  $180^\circ$  (L., A. 164, 314). — Flüssigkeit, an der Luft rauchend.  $D_4^{20}$ : 0,9249. — Wasser zersetzt langsam. Kaltes, verdünntes, überschüssiges Ammoniak liefert Triäthylmonosilanol. Silbernitratlösung gibt sofort Silberchlorid.

**Triäthylmonosilylbromid, Si-Brom-triäthylmonosilan, Triäthylsiliciumbromid, „Silicoheptylbromid“**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{BrSi} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiBr}$ . B. Aus Triäthylmonosilan mit Brom (L., A. 164, 329). — Flüssig. Kp:  $161^\circ$ . — Zersetzt sich beim Stehen an der Luft. Gibt mit wäsr. Kalilauge oder mit Sodalösung Bis-[triäthylmonosilyl]-äther (s. u.).

**Bis-[triäthylmonosilyl]-äther, „Silicoheptyloxyd“**  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Si}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ . B. Aus Triäthylmonosilanol mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  (L., A. 164, 325). Aus Triäthylmonosilanol-äthyläther durch Lösen in kalter konz. Schwefelsäure und Füllen der Lösung in Wasser (L.). Aus Triäthylmonosilanoläthyläther durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp:  $127^\circ$ ) (L.). Aus Triäthylmonosilan mit rauchender Schwefelsäure (L.). Aus Triäthylsiliciumchlorid mit Kalilauge (L.). Aus Bis-[trichlormonosilyl]-äther  $\text{SiCl}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SiCl}_3$  mit Zinkdiäthyl (FRIEDEL, L., A. 147, 363). Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Siliciumtetraäthyls (F., CRAFTS, A. 186, 22 Anm.). — Flüssig. Kp:  $231^\circ$  (L.).  $D_4^{20}$ : 0,8590 (L.). — Löslich in konz. Schwefelsäure. Wird aus dieser Lösung, wenn jede Erhitzung vermieden war, unverändert ausgefällt, anderenfalls z. T. in Triäthylmonosilanol übergeführt (L.).

#### 2. Propylmonosilanol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OSi} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SiH}_2 \cdot \text{OH}$ .

**Tripropylmonosilanol, Tripropylsilicol**  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{OSi} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_3\text{Si} \cdot \text{OH}$ . B. Aus Tripropylmonosilanol-acetat (S. 628) beim Kochen mit Sodalösung neben Bis-[tripropylmono-

silyl]-äther (PAPE, A. 222, 367). Aus Tripropylsiliciumbromid (s. u.) mit Ammoniak, neben Bis-[tripropylmonosilyl]-äther (P.). — Eigentümlich riechendes, dickes Öl. Kp: 206—208°. Leichter als Wasser. Nicht mischbar mit Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Etwas löslich in Sodalösung. — Natrium entwickelt erst in der Wärme Wasserstoff und liefert eine amorphe Masse, welche durch Wasser in Natron und Tripropylmonosilanol zerlegt wird.

Tripropylmonosilanol-acetat, Tripropylmonosilyl-acetat  $C_9H_{24}O_2Si = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Si \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Tripropylsiliciumbromid (s. u.) mit Silberacetat (P., A. 222, 366). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 212—216°. — Zerfällt an der Luft langsam in Essigsäure und Tripropylmonosilanol.

Tripropylmonosilylbromid, Si-Brom-tripropylmonosilan, Tripropylsiliciumbromid  $C_9H_{21}BrSi = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3SiBr$ . B. Aus Tripropylmonosilan mit Brom (PAPE, A. 222, 364). — Gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit. Kp: 213°. — Zersetzt sich langsam an der Luft. Liefert mit wäßr. Ammoniak wesentlich Tripropylmonosilanol und daneben Bis-[tripropylmonosilyl]-äther (s. u.).

Bis-[tripropylmonosilyl]-äther  $C_9H_{24}OSi_2 = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Si]_2O$ . B. Aus Tripropylmonosilanolacetat beim Kochen mit Sodalösung, neben Tripropylmonosilanol (P., A. 222, 369). Aus Tripropylsiliciumbromid mit Ammoniak, neben Tripropylmonosilanol (P.). Aus Tripropylmonosilan mit rauchender Schwefelsäure (P.). — Flüssig. Kp: 280—290°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure.

### 3. Isobutylmonosilanol $C_4H_{12}OSi = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SiH_2 \cdot OH$ .

Triisobutylmonosilylbromid, Si-Brom-triisobutylmonosilan, Triisobutylsiliciumbromid  $C_{12}H_{27}BrSi = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3SiBr$ . B. Aus Triisobutylmonosilan mit Brom (TAURKE, B. 38, 1667). — Gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser.

### 4. Isoamylmonosilanol $C_5H_{14}OSi = C_5H_{11} \cdot SiH_2 \cdot OH$ .

Triisoamylmonosilanol, Triisoamylsilicool  $C_{15}H_{34}OSi = (C_5H_{11})_3Si \cdot OH$ . B. Aus Triisoamylsiliciumbromid und ziemlich konz. wäßr. Ammoniak (TAURKE, B. 38, 1666). — Wasserhelle, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Kp: 269—270°.

Triisoamylmonosilylbromid, Si-Brom-triisoamylmonosilan, Triisoamylsiliciumbromid  $C_{15}H_{33}BrSi = (C_5H_{11})_3SiBr$ . B. Aus Triisoamylmonosilan mit Brom (T., B. 38, 1665). — Gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 278—280°. Schwerer als Wasser.

Bis-[triisoamylmonosilyl]-äther  $C_{30}H_{66}OSi_2 = (C_5H_{11})_3Si \cdot O \cdot Si(C_5H_{11})_3$ . B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darst. des Siliciumteträisoamyls aus Siliciumtetrachlorid, Isoamylchlorid und Natrium in Äther (TAURKE, B. 38, 1664). Neben Triisoamylmonosilan aus Trichlormonosilan, Isoamylchlorid und Natrium in Äther (T., B. 38, 1665). — Schwach fluoreszierende Flüssigkeit. Kp: 360—370°.

## B. Monosilanol-derivat einer Oxo-Verbindung.

Tris-[ $\alpha$ -acetyl-acetonyl]-monosilanol  $C_{18}H_{34}O_4Si = [(CH_3 \cdot CO)_2CH]_3Si \cdot OH$ . Als Salze hiervon sind die Acetylacetonsiliconiumsalze  $(C_5H_7O_2)_3Si \cdot Ac$  (Bd. I, S. 784) aufzufassen.

## 3. Abkömmlinge des Monosilandiols $SiH_2(OH)_2$ , Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH(OH)_2$ ableitbar sind.

(Vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Äthylmonosilandioldiol  $C_2H_6O_2Si = C_2H_5 \cdot SiH(OH)_2$ .

Diäthylsiliciumoxyd, Diäthylsilicon  $(C_2H_5OSi)_x$ , wahrscheinlich  $(C_2H_5)_2Si \text{---} O \text{---} Si(C_2H_5)_2$ . Zur Konstitution vgl.: ROBINSON, KIPPING, Soc. 93, 439. —  $O \cdot Si(C_2H_5)_2 \cdot O$

**B.** Beim Kochen von Diäthylmonosilandioldiäthyläther (s. u.) mit wäßr. Jodwasserstoffsäure (LADENBURG, A. 164, 311). Aus Diäthylsiliciumdichlorid (s. u.) und Wasser (L.; MARTIN, KIPPING, Soc. 95, 313). — Zäher Sirup. Wird bei  $-15^{\circ}$  nicht fest (L.). Destilliert über  $300^{\circ}$  unzersetzt (L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (L.), löslich in Benzol und Aceton (M., K.), leicht löslich in Äther (L.).

**Diäthylmonosilandioldiäthyläther, SiSi-Diäthoxy-diäthylmonosilan, „Siliciumdiäthyläther“**  $C_4H_{10}O_2Si = (C_2H_5)_2Si(O \cdot C_2H_5)_2$ . **B.** Aus Orthokieselsäuretetraäthylester mit Natrium und Zinkdiäthyl (LADENBURG, A. 164, 301, 307). Aus Orthokieselsäuretriäthylesterchlorid bei der Einw. von Zinkdiäthyl und Natrium (FRIEDEL, L., A. 159, 264). — Flüssig. Kp:  $155,8^{\circ}$ ; D $^{\circ}$ : 0,8752 (L.). In Wasser unlöslich (L.). Wird von alkoh. Ammoniak nicht angegriffen (L.). Konz. Schwefelsäure scheidet keine Silicopropionsäure ab (L.). Konz. Kalilauge wirkt selbst bei Siedehitze nur langsam unter Bildung von Silicopropionsäure ein (L.). Mit Acetylchlorid entsteht Si-Chlor-Si-äthoxy-diäthylmonosilan (s. u.) (L.). Mit Benzoylchlorid bildet sich SiSi-Dichlor-diäthylmonosilan (s. u.) (L.).

**Si-Chlor-Si-äthoxy-diäthylmonosilan**  $C_4H_{10}OClSi = (C_2H_5)_2SiCl \cdot O \cdot C_2H_5$ . **B.** Durch mehrstündiges Erhitzen von Diäthoxydiäthylmonosilan (s. o.) mit Acetylchlorid im Druckrohr auf  $200^{\circ}$  (L., A. 164, 309). — Flüssigkeit, an der Luft rauchend. Kp:  $146-148^{\circ}$ .

**SiSi-Dichlor-diäthylmonosilan, Diäthylsiliciumdichlorid**  $C_4H_{10}Cl_2Si = (C_2H_5)_2SiCl_2$ . **B.** Aus Diäthoxydiäthylmonosilan durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid im Druckrohr auf  $250^{\circ}$  (L., A. 164, 310). Aus Siliciumtetrachlorid und 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (MARTIN, KIPPING, Soc. 95, 311). — Flüssigkeit, an der Luft rauchend. Kp:  $128-130^{\circ}$  (L.). — Zerfällt mit Wasser in HCl und Diäthylsiliciumoxyd (L.).

**SiSi-Dichlor-bis-[ $\beta$ -brom-äthyl]-monosilan, Bis-[ $\beta$ -brom-äthyl]-siliciumdichlorid**  $C_4H_8Cl_2Br_2Si = (CH_2Br \cdot CH_2)_2SiCl_2$ . **B.** Beim Erhitzen eines Gemisches aus 2 Mol.-Gew. Äthylbromid und 1 Mol.-Gew.  $SiCl_4$ , gelöst in Äther, mit 4 Mol.-Gew. Natrium und einigen Tropfen Essigester (HART, J. 1889, 1943). — Dunkelbraunes dickes Öl.

## 4. Abkömmlinge der Monosilansäure $HSiO \cdot OH$ , Verbindungen vom Typus $R \cdot SiO \cdot OH$ bzw. $R \cdot Si(OH)_3$ .

**1. Methylmonosilansäure, Methylsilconsäure, „Silicoessigsäure“**  $CH_3O_2Si = CH_3 \cdot SiO_2H$ . **B.** Aus Methylmonosilanorthosäure-triäthylester (s. u.) mit Ammoniak oder durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (Kp:  $127^{\circ}$ ) (LADENBURG, A. 173, 150). — Weißes amorphes Pulver. — Verbrennt beim Erhitzen unter Hinterlassung von  $SiO_2$ .

**Methylmonosilanorthosäure-triäthylester, Methyl-orthosilconsäure-triäthylester, Orthosilicoessigsäure-triäthylester**  $C_7H_{16}O_3Si = CH_3 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$ . **B.** 15 g Orthokieselsäuretetraäthylester und 10 g Zinkdimethyl werden auf  $120^{\circ}$ ,  $160^{\circ}$ ,  $200^{\circ}$ ,  $250^{\circ}$ ,  $290^{\circ}$ ,  $295^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  erhitzt, indem jedesmal nach mehrstündigem Erhitzen die gebildeten Gase abgelassen werden (LADENBURG, A. 173, 148). — Flüssig. Kp:  $146-151^{\circ}$ . D $^{\circ}$ : 0,9283. In Wasser unlöslich. — Durch Ammoniak oder Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure wird Methylmonosilansäure gebildet.

**2. Äthylmonosilansäure, Äthylsilconsäure, „Silicopropionsäure“**  $C_2H_5O_2Si = C_2H_5 \cdot SiO_2H$ . **B.** Aus Äthylmonosilanorthosäure-triäthylester durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (Kp:  $127^{\circ}$ ) (LADENBURG, A. 164, 305). Aus Diäthylmonosilandioldiäthyläther (s. o.) mit konz. Kalilauge (L., A. 164, 309). Aus Diäthylsiliciumoxyd (S. 628) beim Kochen mit konz. Kalilauge (L., A. 164, 313). — Amorphes, der Kieselsäure ähnliches Pulver (FRIEDEL, L., A. 159, 271). Verglimmt beim Erhitzen (F., L.). Unlöslich in Wasser und in kochender Sodalösung (F., L.). Löst sich in konz. Kalilauge und wird daraus durch Säuren nur unvollständig niedergeschlagen (F., L.).

**Äthylmonosilanorthosäure-trimethylester, Äthyl-orthosilconsäure-trimethylester, Orthosilicopropionsäure-trimethylester**  $C_6H_{14}O_3Si = C_2H_5 \cdot Si(O \cdot CH_3)_3$ . **B.** Aus Orthokieselsäure-tetramethylester, Zinkdiäthyl und Natrium (L., A. 173, 144). — Flüssig.

Kp: 125—126°. D°: 0,9747. — Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) wirkt heftig ein unter Abscheidung von Silicopropionsäure.

**Äthylmonosilanorthosäure-triäthylester, Äthyl-orthosiliconsäure-triäthylester, Orthosilicopropionsäure-triäthylester**  $C_2H_5O_3Si = C_2H_5 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$ . B. Aus Orthokieselsäure-tetraäthylester mit Zinkdiäthyl und Natrium (LADENBURG, A. 164, 301, 304). Aus Chlortriäthoxymonosilan (Bd. I, S. 334) mit Zinkdiäthyl und Natrium (FRIEDEL, L., A. 159, 260). — Flüssig. Kp: 158—159° (F., L.). D°: 0,9207 (F., L.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (F., L.). — Wird von konz. Schwefelsäure sofort zersetzt (F., L.). Wird von konz. wäBr. Kalilauge zu Silicopropionsäure verseift (F., L.), desgleichen beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (L.). Liefert mit Benzoylchlorid bei 300° Äthylsiliciumtrichlorid (s. u.) neben Benzoesäureäthylester (L.).

**Äthylmonosilanorthosäure-trichlorid, Äthyl-orthosiliconsäure-trichlorid, Orthosilicopropionsäure-trichlorid, Si.Si.Si-Trichlor-äthylmonosilan, Äthylsiliciumtrichlorid**  $C_2H_5Cl_3Si = C_2H_5 \cdot SiCl_3$ . B. Aus Äthylmonosilanorthosäure-triäthylester beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 300° (LADENBURG, A. 164, 306). Aus Siliciumtetrachlorid und Äthylmagnesiumbromid in Äther (KIPPING, Soc. 91, 214). — Helle rauchende Flüssigkeit. Kp: 97—103° (K.). — Gibt mit Wasser Silicopropionsäure und Salzsäure (L.).

**3. Propylmonosilansäure, Propylsiliconsäure, „Silicobuttersäure“**  $C_3H_7O_3Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiO_2H$ . B. Beim Eintropfen von Propylsiliciumtrichlorid in Eiswasser (MELZER, B. 41, 3391). — Amorph. Unschmelzbar. Unlöslich.

**Propylmonosilanorthosäure-triäthylester, Orthosilicobuttersäure-triäthylester**  $C_3H_7O_3Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$ . B. Beim Behandeln von Propylsiliciumtrichlorid mit absol. Alkohol (MELZER, B. 41, 3391). — Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Kp: 177—179°. D: 0,8945.

**Propylmonosilanorthosäure-trichlorid, Orthosilicobuttersäure-trichlorid, Si.Si.Si-Trichlor-propylmonosilan, Propylsiliciumtrichlorid**  $C_3H_7Cl_3Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$ . B. Aus Propylmagnesiumbromid und  $SiCl_4$  in Äther (M., B. 41, 3390). — Stechend riechende Flüssigkeit. Raucht stark an der Luft. Kp: 123—125°. — Gibt beim Eintropfen in Eiswasser Propylmonosilansäure. Mit absol. Alkohol entsteht Propylmonosilanorthosäure-triäthylester.

**4. Isoamylmonosilansäure, Isoamylsiliconsäure, „Silicoisocaprinsäure“**  $C_5H_{11}O_3Si = C_5H_{11} \cdot SiO_2H$ . B. Durch Einw. von Eiswasser auf Isoamylsiliciumtrichlorid (MELZER, B. 41, 3392). — Glasklare, plastische, harzähnliche Masse (aus Äther). Erweicht beim Erwärmen ganz allmählich. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol. Leicht löslich in alkoh. Kalilauge.

**Isoamylmonosilanorthosäure-triäthylester, „Orthosilicoisocaprinsäure-triäthylester“**  $C_5H_{11}O_3Si = C_5H_{11} \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$ . B. Durch Einw. von absol. Alkohol auf Isoamylsiliciumtrichlorid (M., B. 41, 3393). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 195—200°. D: 0,9318.

**Isoamylmonosilanorthosäure-trichlorid, Orthosilicoisocaprinsäure-trichlorid, Si.Si.Si-Trichlor-isoamylmonosilan, Isoamylsiliciumtrichlorid**  $C_5H_{11}Cl_3Si = C_5H_{11} \cdot SiCl_3$ . B. Aus Isoamylmagnesiumbromid und Siliciumtetrachlorid in Äther (M., B. 41, 3392). — An der Luft stark rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp: 46°. D: 1,066. — Liefert bei der Einw. von Eiswasser Isoamylmonosilansäure. Beim Behandeln mit absol. Alkohol entsteht Isoamylmonosilanorthosäure-triäthylester.

## 5. Abkömmling des Disilans $H_3Si \cdot SiH_3$ , Verbindung, die vom Typus $R \cdot SiH_2 \cdot SiH_3$ ableitbar ist.

(Vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

**Hexaäthylidisilan, Disiliciumhexaäthyl**  $[C_2H_5O_2Si]_2 = (C_2H_5)_6Si_2$ . B. Aus  $Si_2I_6$  und Zinkdiäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, A. ch. [5] 19, 401; A. 208, 251). — Flüssig. Kp: 250—253°. D°: 0,8510; D<sup>20</sup>: 0,8403.

## XXIV. C-Germanium-Verbindung.

Germaniumtetraäthyl  $C_4H_{10}Ge = (C_2H_5)_4Ge$ . B. [Aus  $GeCl_4$  und Zinkdiäthyl in der Kälte (WINKLER, *J. pr.* [2] 86, 204). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Kp: 160°. Unlöslich in Wasser. — Verändert sich nicht an der Luft. Brennt mit düstergelbroter Flamme unter Ausstoßung eines weißen Rauches.

## XXV. C-Zinn-Verbindungen.

### 1. Verbindung, die vom Typus $R \cdot Sn^III H$ ableitbar ist.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

Zinnäthyl  $C_4H_{10}Sn = (C_2H_5)_2Sn$ . B. Aus Äthyljodid und einer Legierung von 1 Tl. Natrium und 6 Tln. Zinn (LÖWIG, *A.* 84, 309, 313). Aus Diäthylzinndichlorid (S. 635) durch Behandlung der Lösung mit Zink (FRANKLAND, *A.* 85, 338). — Öl. Zerfällt beim Destillieren in Zinn und Zinntetraäthyl (S. 633) (F.).  $D_{25}^{25}$ : 1,558 (L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (F.). Oxydiert sich leicht an der Luft zu Diäthylzinnoxid (S. 635) (F.). Verbindet sich mit Chlor zu  $(C_2H_5)_2SnCl_2$  (F.).

### 2. Verbindung, die vom Typus $R \cdot Sn H_2$ ableitbar ist.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

Zinntriäthyl  $C_6H_{14}Sn = (C_2H_5)_3SnH$  — s. S. 638.

### 3. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV} H_4$ ableitbar sind, Stannane<sup>1)</sup>.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

#### 1. Methylstannan $CH_4Sn = CH_3 \cdot SnH_3$ .

Tetramethylstannan, Zinntetramethyl  $C_4H_{12}Sn = (CH_3)_4Sn$ . B. Durch Erhitzen von 4 Tln. Zinn-Natrium (mit 14% Na) mit 3 Tln. Methyljodid erst im Wasserbade und dann

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung „Stannane“ vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, Tl. I [Leipzig 1907], S. 449, 451.



auf 120°, neben Trimethylzinnjodid  $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$  (S. 633); man trennt die Verbindungen durch Fraktionieren (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 75; vgl. CAHOUS, *A.* 114, 372). — Ätherartig riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{760}^{\circ}$ : 76–77° (GHIRA, *G.* 24 I, 322);  $\text{Kp}$ : 78° (L.).  $\text{D}^{20}$ : 1,3138 (L.);  $\text{D}^{25}$ : 1,29136 (G.). In Wasser unlöslich (L.).  $n_D^{20}$ : 1,51749;  $n_D^{25}$ : 1,52009;  $n_D^{25}$ : 1,53141 (G.). — Reduziert alkoh. Silbernitratlösung (L.). Gibt bei Einw. von Jod Trimethylzinnjodid (L.). Liefert beim Erwärmen mit  $\text{SnI}_4$  Methylzinntrijodid (S. 637) und Trimethylzinnjodid (POPE, PEACHEY, *Chem. N.* 87, 253; *C.* 1903 II, 552).

## 2. Äthylstannan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SnH}_3$ .

**Trimethyläthylstannan, Zinntrimethyläthyl**  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{Sn} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ . *B.* Aus Trimethylzinnjodid  $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$  (S. 633) mit Zinkdiäthyl (CAHOUS, *A.* 122, 59). Aus Trimethylzinnbromid oder -jodid durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (POPE, PEACHEY, *P. Ch. S.* No. 273). —  $\text{Kp}_{756}^{\circ}$ : 107–108° (Po., Pe.).  $\text{Kp}$ : 125–128°;  $\text{D}$ : 1,243 (C.). — Jod liefert Äthyljodid und Trimethylzinnjodid (C.).

**Dimethyldiäthylstannan, Zinndimethyldiäthyl**  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Sn} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus Diäthylzinndijodid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnI}_2$  (S. 635) und Zinkdimethyl (FRANKLAND, *A.* 111, 50). Aus Dimethylzinndijodid und Zinkdiäthyl (MORGUNOW, *A.* 144, 157). Aus Diäthylzinndihalogeniden durch Einw. von Magnesiummethyljodid oder aus Dimethylzinnhalogeniden durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (POPE, PEACHEY, *P. Ch. S.* No. 273). — Flüssig. Erstarrt nicht bei –13° (F.).  $\text{Kp}$ : 144–146° (F.); nicht unzersezt destillierbar (M.).  $\text{D}^{20}$ : 1,2603 (M.);  $\text{D}^{19}$ : 1,232 (F.). — Jod liefert Methyljodid und Diäthylzinndijodid (M.).

**Methyltriäthylstannan, Zinnmethyltriäthyl**  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Sn} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Triäthylzinnjodid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnI}$  und Zinkdimethyl (CAHOUS, *A.* 122, 60). —  $\text{Kp}$ : 162–163°. Jod spaltet in Methyljodid und Triäthylzinnjodid.

**Tetraäthylstannan, Zinntetraäthyl**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Sn} = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ . *B.* Bei der Destillation von Zinndiäthyl (S. 631) (FRANKLAND, *A.* 85, 340). Durch Einw. von Äthyljodid auf Zinn-Natrium (mit 14% Na), neben Triäthylzinnjodid; die Trennung erfolgt durch fraktionierte Destillation (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 64); zur völligen Befreiung von Triäthylzinnjodid löst man in Äther und leitet  $\text{NH}_3$  ein, wobei die Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnI} + 2\text{NH}_3$  ausfällt (WERNER, *Z. a. Ch.* 17, 97). Aus Zinkdiäthyl und Zinnchlorür (FRANKLAND, LAWRENCE, *Soc.* 35, 130). Aus Äthylzinkjodid beim Erhitzen mit gepulvertem Zinn auf 150–160° (LETTIS, COLLIE, *Philos. Magazine* [5] 22, 45; *J.* 1886, 1601). Aus Diäthylzinndijodid mit Zinkdiäthyl (BUCKTON, *A.* 109, 225; FRANKLAND, *A.* 111, 46). — *Darst.* Man gibt zu einer äther. Lösung von Äthylbromid Magnesiumband und hierauf allmählich Zinntetrabromid und versetzt die Masse nach 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler mit Wasser und Salzsäure (PFEIFFER, SCHNURMANN, *B.* 37, 320; vgl. POPE, PEACHEY, *P. Ch. S.* No. 273). — Flüssigkeit, leicht entzündlich (B.).  $\text{Kp}$ : 175° (P., SCH.), 181° (F., *A.* 111, 46).  $\text{D}^{25}$ : 1,187 (F., *A.* 111, 47). In Wasser unlöslich, in Äther löslich (B.).  $n_D^{20}$ : 1,5143 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). Molekularrefraktion und Molekulardispersion: G. — Wird von Natrium, Magnesium oder Aluminium nicht angegriffen (F., LAW.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Äthan und Triäthylzinnchlorid (F., *A.* 111, 49). Wird von Jod in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  und Triäthylzinnjodid übergeführt (F., *A.* 111, 48). Gibt bei längerer Einw. von  $\text{SO}_2$  in Gegenwart von Luft Triäthylzinn-sulfat  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{SO}_4$  und Triäthylzinn-äthylsulfonat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (F., LAW.). Verbindet sich nicht mit  $\text{NH}_3$  (W.).

## 3. Propylstannan $\text{C}_3\text{H}_7\text{Sn} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SnH}_3$ .

**Trimethylpropylstannan, Zinntrimethylpropyl**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Sn} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ . *B.* Aus Trimethylzinnbromid durch Propylmagnesiumbromid oder -jodid in Äther (POPE, PEACHEY, *P. Ch. S.* No. 273). — Farblose Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{764}^{\circ}$ : 129°.

**Dimethyläthylpropylstannan, Zinndimethyläthylpropyl**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Sn} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}$  durch Propylmagnesiumbromid oder -jodid (Po., Pe., *P. Ch. S.* No. 273). —  $\text{Kp}_{768}^{\circ}$ : 153°.

**Triäthylpropylstannan, Zinntriäthylpropyl**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Sn} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .  $\text{Kp}_{764}^{\circ}$ : 195° (Po., Pe., *P. Ch. S.* No. 273).

**Methyläthylpropylstannan, Zinnmethyläthylpropyl**  $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{Sn} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus  $\text{Sn}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$  (Po., Pe., *P. Ch. S.* No. 273). — Farblose Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{764}^{\circ}$ : 183–184°.

**Tetrapropylstannan, Zinntetrapropyl**  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Sn} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_4\text{Sn}$ . *B.* Aus Tripropylzinnjodid mit Zinkdipropyl (CAHOUS, *J.* 1878, 519). — Flüssig.  $\text{Kp}$ : 222–225°.  $\text{D}^{24}$ : 1,179.

#### 4. Isoamylstannan $C_5H_{14}Sn = C_5H_{11} \cdot SnH_3$ .

**Tetraisoamylstannan, Zinntetraisoamyl**  $C_5H_{14}Sn = (C_5H_{11})_4Sn$ . *B.* Aus Zinn-Natrium und Isoamyljodid (GRIMM, A. 92, 394). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

### 4. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

#### 1. Verbindung $CH_3OSn = CH_3 \cdot SnH_2 \cdot OH$ .

**Trimethylzinnhydroxyd, Zinntrimethylhydroxyd**  $C_3H_9OSn = (CH_3)_3Sn \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von 4 Tln. Zinn-Natrium (14% Na) auf 3 Tle. Methyljodid beim Erhitzen im Wasserbad, dann auf 120°, neben Zinntetramethyl (LADENBURG, A. Spl. 8, 75; vgl. B. 3, 358). Beim Erhitzen von 1 Tl. Zinn mit 2½—3 Tln. Methyljodid auf 150° bis 160°, neben Dimethylzinnndijodid  $(CH_3)_2SnI_2$  (CAHOUS, A. 114, 367). Aus Zinntetramethyl bei Einw. von Jod (L., A. Spl. 8, 77). Aus Zinntetrajodid und Methylmagnesiumjodid in Äther, neben Methylzinntrijodid  $CH_3 \cdot SnI_3$  (PFEIFFER, HELLER, B. 37, 4619). Die freie Base erhält man aus dem Jodid mit Kalilauge (C., A. 114, 377). — Prismen. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (C., A. 114, 377). Schwer löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion, löslich in Alkohol (C., A. 114, 377). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, Ph. Ch. 13, 303. — Das Jodid gibt bei Einw. von Natrium Zinntetramethyl, bei Einw. von Natriumäthylat außerdem wenig Trimethylzinnäthylat (s. u.) (L.).

**Salze.**  $C_3H_9Sn \cdot I$ . Flüssig. Kp: 170°; D°: 2,1432; D<sup>18</sup>: 2,1096 (L.). —  $(C_3H_9Sn)_2 \cdot SO_4$ . Prismen (C., A. 114, 378). Rhombisch-bipyramidal (HJORTDAHL, J. 1879, 773; 1880, 939; vgl. Groth, Ch. Kr. 2, 359). — Formiat  $C_3H_9Sn \cdot CHO_2$ . Prismen. Leicht schmelzbar. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Äther (C., A. 114, 378). — Acetat  $C_3H_9Sn \cdot C_2H_3O_2$ . Nadeln. Destilliert ohne Zers. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Wasser (C., A. 114, 379). —  $C_3H_9Sn \cdot I + 2 NH_3$ . Prismen (C., A. 122, 56).

**Trimethylzinnäthylat**  $C_3H_9OSn = (CH_3)_3Sn \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Trimethylzinnjodid (s. o.) mit Natriumäthylat bei 130°, neben Zinntetramethyl (L., A. Spl. 8, 79; B. 3, 358). — Flüssig. Kp: 65—66°. — Gibt bei der Destillation mit Natrium Zinntetramethyl.

#### 2. Verbindung $C_2H_5OSn = C_2H_5 \cdot SnH_2 \cdot OH$ .

**Triäthylzinnhydroxyd, Zinntriäthylhydroxyd**  $C_6H_{15}OSn = (C_2H_5)_3Sn \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht neben Zinntetraäthyl beim Erhitzen von 80 g Äthyljodid mit 100 g Zinn-Natrium (14% Na) (LADENBURG, A. Spl. 8, 64; vgl. LÖWIG, A. 84, 308; CAHOUS, A. 114, 246, 361). Bei Einw. von Jod auf Zinntetraäthyl (L., A. Spl. 8, 65). Bei der Einw. von Jod auf Dizinnhexaäthyl (S. 638) (L., A. Spl. 8, 71). Aus Dizinnhexaäthyl beim Erhitzen mit Äthyljodid auf ca. 220° (L., B. 4, 19). Das Chlorid entsteht aus Dizinnhexaäthyl mit  $SnCl_4$  (L., B. 3, 647). Aus dem Jodid erhält man die Base durch Destillation mit Kalilauge (CAHOUS, A. 114, 362). — Krystalle (aus Äther). F: 43° (L., A. Spl. 8, 74), 44—45° (C., A. 114, 362). Kp: 272° (C.). — Gibt bei längerem Erhitzen auf eine dem Siedepunkt naheliegende Temp. ein Anhydrid. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. Das Jodid gibt beim Erhitzen mit Natrium Dizinnhexaäthyl (L., A. Spl. 8, 65). Bei der Einw. von Jod auf das Jodid entsteht Diäthylzinnndijodid  $(C_2H_5)_2SnI_2$  (S. 635) (L., A. Spl. 8, 72). Aus Triäthylzinnjodid und Natriumäthylat entsteht Triäthylzinnäthylat (S. 634) (L., A. Spl. 8, 73).

**Salze.**  $C_6H_{15}Sn \cdot Cl$ . Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Erstarrt bei 0° krystallinisch. Kp: 208—210°. D°: 1,428. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Methylalkohol (C., A. 114, 363). —  $C_6H_{15}Sn \cdot Br$ . Flüssigkeit von heftigem Geruch. Kp: 222—224° (C., A. 114, 364). D: 1,630 (L., A. 84, 330). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (C.). —  $C_6H_{15}Sn \cdot I$ . Flüssig. Kp: 231° (L., A. Spl. 8, 65), 235° bis 238° (C., A. 114, 361). D<sup>20</sup>: 1,833 (C.). —  $(C_6H_{15}Sn)_2S$ . Bernstein gelbe Flüssigkeit (KULMIZ, J. 1860, 377). —  $(C_6H_{15}Sn)_2SO_4$ . Dimorph. Die stabile Form krystallisiert hexagonal (HJORTDAHL, J. 1879, 773; 1880, 939), die labile bildet reguläre Oktaeder (H.; vgl. Groth, Ch. Kr. 2, 359). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (C., A. 114, 364). —  $(C_6H_{15}Sn)_2SeO_4$ . Reguläre Oktaeder (HJORTDAHL, Z. Kr. 4, 291; J. 1880, 939; vgl. Groth,

*Ch. Kr.* 2, 327, 359). In Wasser und Alkohol löslich (H.). —  $C_6H_{15}Sn \cdot NO_2$ . Firnis. Leicht löslich in Alkohol und Äther (Lö., *A.* 84, 328). —  $C_6H_{15}Sn \cdot PO_3H_2$ . Nadelbüschel. Sehr leicht löslich in verd. Alkohol, schwieriger in Äther, ziemlich in warmem Wasser (KULMIZ, *J.* 1880, 378). —  $(C_6H_{15}Sn)_2CO_2$ . Prismen (aus Äther) (K.). — Formiat  $C_6H_{15}Sn \cdot CHO_2$ . Nadeln. Sublimierbar. Leicht löslich in verd. Alkohol, weniger in Wasser (K.; C., *A.* 114, 365). — Cyanid  $C_6H_{15}Sn \cdot CN$ . Nadeln. Sublimierbar (C., *A.* 114, 364; 122, 50). — Acetat  $C_6H_{15}Sn \cdot C_2H_3O_2$ . Nadeln. Kp: 230°. Sublimierbar (C., *A.* 114, 366). — Butyrat  $C_6H_{15}Sn \cdot C_4H_7O_2$ . Nadeln. Sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (C., *A.* 114, 366). — Oxalat  $(C_6H_{15}Sn)_2C_2O_4 + H_2O$ . Prismen (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C., *A.* 114, 366). — Cyanat  $C_6H_{15}Sn \cdot CON$ . Prismen (K.; C., *A.* 122, 51). — Tartrat  $(C_6H_{15}Sn)_2C_4H_4O_6 + H_2O$ . Würfel. Löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol (K.). — Ditartrat  $C_6H_{15}Sn \cdot C_4H_4O_6 + H_2O$ . Krystalle (K.).

$C_6H_{15}Sn \cdot I + 2NH_3$ . Nadeln. Löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol (C., *A.* 122, 55), unlöslich in Äther (WERNER, *Z. a. Ch.* 17, 97). —  $2C_6H_{15}Sn \cdot Cl + PtCl_4$ . Dunkelrote, nach dem Stehen über Schwefelsäure schwarze Nadeln (K.). —  $C_6H_{15}Sn \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Oktaeder (K.). — Verbindung von Triäthylzinnjodid mit Isoamylamin  $C_6H_{15}Sn \cdot I + 2C_5H_{13}N$ . Schuppen. Löslich in Alkohol (C., *A.* 122, 56).

Triäthylzinnäthylat  $C_6H_{15}OSn = (C_2H_5)_3Sn \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Triäthylzinnjodid mit Natriumäthylat (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 73). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 190–192°.  $D^{20}_4$ : 1,2634. — Wird durch Wasser sofort zersetzt in Alkohol und Triäthylzinnhydroxyd.

### 3. Verbindungen $C_3H_7OSn = C_3H_7 \cdot SnH_2 \cdot OH$ .

#### 1. Verbindung $C_3H_7OSn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot OH$ .

Methyläthylpropylzinnjodid, Zinnmethyläthylpropyljodid  $C_6H_{15}ISn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Sn(CH_3)(C_2H_5)I$ . Ist in einer optisch inaktiven und einer rechtehdrehenden Form erhalten worden. — a) Inaktive Form. B. Man behandelt Trimethylzinnjodid mit Zinkdiäthyl; aus dem erhaltenen Trimethyläthylstannan erhält man mit Jod Dimethyläthylzinnjodid, aus diesem mit Zinkdipropyl Dimethyläthylpropylstannan und aus letzterem schließlich durch Einw. von Jod das Methyläthylpropylzinnjodid (POPE, PRACHEY, *P. Ch. S.* No. 219). — Gelbes Öl. Kp: 270°. Fast unlöslich in Wasser. — b) Rechtehdrehende Form. B. Man setzt inaktives Methyläthylpropylzinnjodid mit d-campfersulfonsäurem Silber um, filtriert und engt ein; behandelt man das sich ausscheidende campfersulfonsäure Salz (Syst. No. 1572) mit Kaliumjodid, so erhält man rechtehdrehendes Methyläthylpropylzinnjodid (P., P., *P. Ch. S.* No. 219; s. ferner *P. Ch. S.* No. 224). — Flüssig.  $[\alpha]_D^{23}$ : +23° (in Äther).

Tripropylzinnhydroxyd, Zinntripropylhydroxyd  $C_9H_{21}OSn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Sn \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Zinn-Natrium (mit 10% Na) und Propyljodid; es gibt mit Kalilauge oder Ammoniak die Base (CAHOUS, *C. r.* 88, 726; C., DEMARÇAY, *C. r.* 88, 1114; *Bl.* [2] 34, 475). — Prismen. Flüchtig. Kaum löslich in Wasser (C., D.). — Jodid  $C_9H_{21}Sn \cdot I$ . Kp: 260–262° (C., D.).  $D^{16}_4$ : 1,692 (C., *C. r.* 76, 137; *J.* 1873, 519).

#### 2. Verbindung $C_3H_7OSn = (CH_3)_2CH \cdot SnH_2 \cdot OH$ .

Triisopropylzinnhydroxyd, Zinntriisopropylhydroxyd  $C_9H_{21}OSn = [(CH_3)_2CH]_3Sn \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Zinn-Natrium (mit 10% Na) und Isopropyljodid; es gibt mit Kalilauge die Base (CAHOUS, DEMARÇAY, *C. r.* 88, 1116; *Bl.* [2] 34, 476). — Öl. — Jodid  $C_9H_{21}Sn \cdot I$ . Flüssig. Kp: 256–258°.

### 4. Verbindung $C_4H_9OSn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot OH$ .

Triisobutylzinnhydroxyd, Zinntriisobutylhydroxyd  $C_{12}H_{27}OSn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3Sn \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Zinn-Natrium (mit 8–10% Na) und Isobutyljodid; es gibt mit Kalilauge die Base (CAHOUS, DEMARÇAY, *C. r.* 89, 70; *Bl.* [2] 34, 477). — Flüssig. Kp: 311–314° (C., D.). — Jodid  $C_{12}H_{27}Sn \cdot I$ . Flüssig. Kp: 284–286° (C., D.).  $D^{16}_4$ : 1,540 (C., *C. r.* 77, 1404; *J.* 1873, 520).

### 5. Verbindung $C_8H_{17}OSn = C_5H_{11} \cdot SnH_2 \cdot OH$ .

Trisoamylzinnhydroxyd, Zinntrisoamylhydroxyd  $C_{18}H_{37}OSn = (C_5H_{11})_3Sn \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht aus Zinn-Natrium (mit 10% Na) und Isoamyljodid; es gibt mit Kalilauge die Base (CAHOUS, DEMARÇAY, *C. r.* 89, 73; *Bl.* [2] 34, 477; vgl. GRIMM, *A.* 92, 384, 393). — Flüssig. Nicht unzersetzt bei 335–338° siedend (C., D.).

Salze.  $C_5H_{11}Sn \cdot Cl$ . Öl. Unlöslich in Wasser (G., *A.* 92, 393). —  $C_{11}H_{23}Sn \cdot I$ . Flüssig. Kp: 302–305° (C., D.).

## 5. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H(OH)_2$ bzw. $R \cdot Sn^{IV}HO$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

### 1. Verbindung $CH_3O_2Sn = CH_3 \cdot SnH(OH)_2$ bzw. Anhydroform $CH_3 \cdot SnHO$ .

Dimethylzinnoxyd, Zinndimethyloxyd, Dimethylstannon  $C_2H_6O_2Sn = (CH_3)_2SnO$  und seine Salze  $(CH_3)_2SnAc$ . B. Das Jodid  $(CH_3)_2SnI_2$  entsteht beim Erhitzen von Stanniol mit  $2\frac{1}{2}$ –3 Tln. Methyljodid auf 150–160°; es gibt in Wasser mit Ammoniak das Oxyd (CAHOUS, A. 114, 367, 373). Das Oxyd bildet sich neben Trimethylzinnhydroxyd bei 1–2-tägiger Einw. von alkal. Zinnchlorürlösung auf Methyljodid in Alkohol (PREIFFER, LEHNARDT, B. 36, 3030). Durch Erwärmen von Methylstannonsäure (S. 637) mit Kalilauge, neben Zinnsäure und etwas Trimethylzinnhydroxyd (P., L., B. 36, 1061). – Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther; unlöslich in wäßr. Alkalien (C.). – Gibt mit Säuren die entsprechenden Salze (C.).

Salze.  $C_2H_6SnCl_2$ . Rhombische (HJORTDAHL, J. 1879, 772; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 221) Prismen. F: 90°; Kp: 188–190°. Löslich in Äther und Wasser, leichter in Alkohol (C., A. 114, 374). –  $C_2H_6SnBr_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 74° (PREIFFER, LEHNARDT, B. 36, 1061). Kp: 208–210° (C.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol (C.). –  $C_2H_6SnI_2$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 30°. Kp: 228°. D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 2,872. Reichlich löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Aceton (C.). –  $C_2H_6SnSO_4$ . Prismen. Monoklin-prismatisch (H., J. 1879, 773; 1880, 939; vgl. Groth, Ch. Kr. 2, 392). Leicht löslich in Wasser, nicht merklich in siedendem Alkohol (C.). – Formiat  $C_2H_6Sn(CHO)_2$ . Prismen (aus Alkohol). Rhombisch-bipyramidal (H., J. 1879, 772; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 18). Zum Teil unzersetzt sublimierbar (C.). – Acetat  $C_2H_6Sn(C_2H_3O_2)_2$ . Krystalle. Sublimierbar (C.). – Butyrat  $C_2H_6Sn(C_4H_7O_2)_2$  (C.).

$C_2H_6SnCl_2 + PtCl_4 + 7 H_2O$ . Rote Krystalle. Rhombisch-bipyramidal (H.; vgl. Groth, Ch. Kr. 1, 564).

### 2. Verbindung $C_2H_5O_2Sn = C_2H_5 \cdot SnH(OH)_2$ bzw. Anhydroform $C_2H_5 \cdot SnHO$ .

Diäthylzinnoxyd, Zinndiäthyloxyd, Diäthylstannon  $C_4H_{10}O_2Sn = (C_2H_5)_2SnO$  und seine Salze  $(C_2H_5)_2SnAc$ . B. Das Jodid  $(C_2H_5)_2SnI_2$  entsteht bei Einw. von Zinn auf Äthyljodid im Sonnenlicht oder, weniger gut, beim Erhitzen auf 180° (FRANKLAND, A. 85, 332; CAHOUS, A. 114, 244). Durch Erhitzen von Zinn-Natrium mit Äthyljodid, neben Triäthylzinnjodid (C., A. 114, 246). Aus Zinntetraäthyl mit 4 At. Jod (LADENBURG, B. 4, 20). Aus Triäthylzinnjodid mit Jod (C., A. 114, 361). Aus Zinndiäthyl mit Jod (LÖWIG, A. 84, 321). Analog entsteht das Bromid aus Zinndiäthyl mit Brom (LÖ.). Das Chlorid entsteht aus Dizinhexaäthyl (S. 638) beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (LA., B. 3, 647). Aus Dizinhexaäthyl mit Chlor in  $CCl_4$  (LA., A. Spl. 8, 70). Die Base erhält man aus dem Jodid durch Behandlung mit Ammoniak (F.; C., A. 114, 354). Diäthylzinnoxyd erhält man ferner durch 6–8-stdg. Erwärmen einer alkal.-alkoh. Lösung von Stannohydroxyd mit Äthyljodid, Abdestillieren des Alkohols und Einleiten von  $CO_2$  in die noch warme Lösung (PREIFFER, B. 35, 3305). – Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (F.). Leicht löslich in Säuren und Alkalien (F.). – Überschüssiges Jod wirkt auf das Jodid  $(C_2H_5)_2SnI_2$  sofort ein unter Bildung von  $C_2H_5I$  und  $SnI_4$  (C., A. 114, 245).

Salze und Doppelverbindungen.  $C_4H_{10}SnCl_2 + C_4H_{10}SnO$ . B. Durch Lösen von Diäthylzinnoxyd in einer wäßr. Lösung des Chlorids oder durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer heißen alkoh. Chloridlösung (STROCKER, A. 133, 368). –  $C_4H_{10}SnCl_2$ . B. Durch Einw. von Salzsäure auf Diäthylzinnoxyd (C., A. 114, 355; PREIFFER, B. 35, 3306). Rhombische (HJORTDAHL, J. 1879, 772) Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei 74° (P.), wasserfrei bei 84° (P.), 85° (LA., B. 3, 647). Die wasserfreie Verbindung nimmt an der Luft, sowie beim Umkrystallisieren aus Äther wieder Wasser auf (P.). Sublimierbar (C., A. 114, 356). Kp: 220° (C., A. 114, 356). Ist frisch gefällt in Alkali löslich (P.). –  $C_4H_{10}SnBr_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 63° (WERNER, Z. a. Ch. 17, 90). Kp: 232–233° (C., A. 114, 357). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C.). –  $C_4H_{10}SnI_2 + 3 C_2H_5SnO$ . Vgl. darüber: ST., A. 105, 311; 123, 368; LÖ., A. 84, 324. –  $C_4H_{10}SnI_2 + C_4H_{10}SnO$ . Vgl. darüber: (ST., A. 105, 310; LÖ., A. 84, 322). –  $C_4H_{10}SnI_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Wird am besten durch mehrmaliges Ausfällen aus methyalkoholischer Lösung mit Wasser gereinigt (W.,

*Z. a. Ch.* 17, 88). F: 44–45° (PFEIFFER, *B.* 35, 3305). Kp: 245–246° (C., *A.* 114, 245). Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in der Hitze, leicht in Äther (C.). —  $C_4H_{10}SnSO_4$ . Blättchen. In Wasser und Alkohol löslich (C., *A.* 114, 358). —  $C_4H_{10}Sn(NO_3)_2 + C_4H_{10}SnO + H_2O$ . Vgl. darüber Str., *A.* 123, 369. —  $C_4H_{10}Sn(NO_3)_2$ . Prismen. In Wasser und Alkohol löslich (C., *A.* 114, 359). —  $C_4H_{10}Sn \cdot PO_4H$ . Nadeln (W.). — Formiat  $C_4H_{10}Sn(CHO_2)_2$ . Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (C., *A.* 114, 359). — Jodid-cyanid  $C_4H_{10}SnI_2 + C_4H_{10}Sn(CN)_2$ . B. Aus dem Jodid mit Silbercyanid (C., *A.* 123, 48). Krystallpulver. — Acetat  $C_4H_{10}Sn(C_2H_3O_2)_2$ . Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). In Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in Alkohol, Methylalkohol und Äther (C., *A.* 114, 360). — Oxalat  $C_4H_{10}SnC_2O_4$ . Amorphes Pulver (C., *A.* 114, 359). — Rhodanid  $C_4H_{10}Sn(SCN)_2$ . Krystalle (aus Alkohol). In Alkohol und Äther leicht löslich (C., *A.* 123, 49).

$C_4H_{10}SnCl_2 + 2NH_3$ . Amorphes weißes Pulver. Wird durch Wasser zersetzt (W., *Z. a. Ch.* 17, 95). —  $C_4H_{10}SnI_2 + 2NH_3$  (W., *Z. a. Ch.* 17, 96). —  $C_4H_{10}SnCl_2 + PtCl_4 + 7H_2O$ . Wahrscheinlich tetragonale Bipyramiden (HJORTDAHL, *J.* 1879, 772; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 551). —  $2C_4H_{10}SnO + [(C_2H_5)_3Sn]_2SO_4$ . Vgl. darüber Str., *A.* 123, 370.

**3. Verbindungen**  $C_3H_{10}O_2Sn = C_3H_7 \cdot SnH(OH)_2$  bzw. deren Anhydroformen  $C_3H_7OSn = C_3H_7 \cdot SnHO$ .

1. *Verbindung*  $C_3H_{10}O_2Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH(OH)_2$  bzw.  $C_3H_7OSn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnHO$ .

Dipropylzinnoxid, Zinndipropoxyd, Dipropylstannon  $C_6H_{14}OSn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SnO$  und seine Salze  $(C_3H_7)_2SnAc_2$ . B. Das Jodid  $(C_3H_7)_2SnI_2$  entsteht beim Erhitzen von Propyljodid mit Stanniol (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* 88, 1112; *Bl.* [2] 34, 475).

Salze.  $C_6H_{14}SnCl_2$ . B. Aus dem Jodid durch Kalilauge und Behandeln der erhaltenen flockigen Niederschläge mit Salzsäure (C., D.). Rhombisch-bipyramidal (HJORTDAHL, *J.* 1879, 772; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 222). F: 80–81°. —  $C_6H_{14}SnI_2$ . Flüssig. Kp: 270–273°. Zerfällt bei der Destillation zum Teil in  $SnI_2$ ,  $C_3H_8$  und  $C_3H_6$  (C., D.).

2. *Verbindung*  $C_3H_{10}O_2Sn = (CH_3)_2CH \cdot SnH(OH)_2$  bzw.  $C_3H_7OSn = (CH_3)_2CH \cdot SnHO$ .

Diisopropylzinnoxid, Zinndiisopropoxyd, Diisopropylstannon  $C_6H_{14}OSn = [(CH_3)_2CH]_2SnO$  und seine Salze  $(C_3H_7)_2SnAc_2$ . B. Das Jodid  $(C_3H_7)_2SnI_2$  entsteht durch Erhitzen von Isopropyljodid mit Stanniol (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* 88, 1115; *Bl.* [2] 34, 476).

Salze.  $C_6H_{14}SnCl_2$ . Nadeln. F: 56,5–57,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. —  $C_6H_{14}SnI_2$ . Kp: 265–268°.

**4. Verbindung**  $C_4H_{12}O_2Sn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SnH(OH)_2$  bzw. deren Anhydroform  $C_4H_{10}OSn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SnHO$ .

Diisobutylzinnoxid, Zinndiisobutyloxyd, Diisobutylstannon  $C_8H_{18}OSn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2SnO$  und seine Salze  $(C_4H_9)_2SnAc_2$ . B. Das Jodid entsteht bei längerem Erhitzen von Isobutyljodid mit Stanniol auf 120–125° (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* 89, 68; *Bl.* [2] 34, 476).

Salze.  $C_8H_{18}SnCl_2$ . Asbestähnliche Nadeln. Erstarrungspunkt 5–6°. Kp: 200° bis 262°. —  $C_8H_{18}SnI_2$ . Flüssig. Kp: 290–295°.

**5. Verbindung**  $C_5H_{14}O_2Sn = C_5H_{11} \cdot SnH(OH)_2$  bzw. deren Anhydroform  $C_5H_{11}OSn = C_5H_{11} \cdot SnHO$ .

Diisocamylzinnoxid, Zinndiisocamyloxyd, Diisocamylstannon  $C_{10}H_{22}OSn = (C_5H_{11})_2SnO$  und seine Salze  $(C_5H_{11})_2SnAc_2$ . B. Man behandelt Zinn-Natrium mit Isocamyljodid und läßt die ätherische, mit etwas Alkohol versetzte Lösung des Reaktionsproduktes langsam an der Luft verdunsten (GRIMM, *A.* 92, 384, 390). — Amorphes Pulver.

Salze.  $C_{10}H_{22}SnCl_2$ . Öl. Erstarrt bei 4–5° krystallinisch. —  $C_{10}H_{22}SnSO_4$ . Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser.

## 6. Verbindung $R \cdot Sn^{IV}(OH)_3$ bzw. $R \cdot Sn^{IV}O \cdot OH$ , Stannonsäure.

**Methylstannonsäure, Methylstannoxylsäure, „Zinnmethylsäure“**  $CH_3O_3Sn = CH_3 \cdot SnO \cdot OH$ . *B.* Durch 24-stdg. Einw. von Methyljodid auf eine kalte alkoh.-alkal. Kaliumstannitlösung, Einleiten von  $CO_2$  bei gewöhnlicher Temp., Einengen auf  $\frac{1}{2}$ , Lösen des Niederschlags in Jodwasserstoffsäure und Erwärmen des Jodids mit Ammoniak (G. MEYER, *B.* 16, 1442; PFEIFFER, LEHNARDT, *B.* 36, 1057; vgl. POPE, PEACHEY, *Chem. N.* 87, 253; *C.* 1903 II, 552). — Weißes Pulver. Unschmelzbar (Pf., L.); zersetzt sich langsam bei  $120-130^\circ$  (Po., Pe., *C.* 1903 II, 552). Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem Eisessig und siedender Ameisensäure (Po., Pe.). Aus der essigsäuren Lösung scheidet sich erst beim Kochen mit Ammoniak die Säure aus (Po., Pe., *C.* 1903 II, 552). Löslich in Mineralsäuren und in Ätzalkalien, unlöslich in Soda; löslich in einer wäbr. Lösung des Methylzintribromids (Pf., L.). — Gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge Methan, Trimethylzinnhydroxyd und Dimethylstannon (Pf., L.; Po., Pe., *C.* 1903 II, 552). Beim Schmelzen mit Ätzkali entstehen Methan und Zinntetramethyl (Po., Pe., *C.* 1903 II, 552).

**Methylstannonsäure-schwefelsäure-anhydrid, basisches Methylstannosulfat**  $CH_3O_3SSn = CH_3 \cdot Sn(OH)(SO_4)$ . *B.* Durch Lösen von Methylstannonsäure in verd. Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$  : 1 Vol. Wasser) (PFEIFFER, LEHNARDT, *B.* 36, 3028). — Krystallinisches Pulver, Krystallwasser enthaltend. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Methylorthostannonsäuretrichlorid, Methylzintribromid**  $CH_3Cl_3Sn = CH_3 \cdot SnCl_3$ . *B.* Durch Lösen von Methylstannonsäure in Salzsäure oder durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über Methylstannonsäure bei gelinder Wärme (POPE, PEACHEY, *Chem. N.* 87, 254; *C.* 1903 II, 553; PFEIFFER, LEHNARDT, *B.* 36, 3028) oder durch Behandlung von Methylstannonsäure mit Phosphortrichlorid (Po., Pe., *C.* 1903 II, 552). — Durchsichtige Prismen (aus Ligroin), die an der Luft rauchen und bald zerfließen (Pf., L.). *F.*  $43^\circ$  (Pf., L.). Klar löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (Pf., L.).

**Methylorthostannonsäuretribromid, Methylzintribromid**  $CH_3Br_3Sn = CH_3 \cdot SnBr_3$ . *B.* Durch Erwärmen von Methylstannonsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (PFEIFFER, LEHNARDT, *B.* 36, 1059; POPE, PEACHEY, *Chem. N.* 87, 254; *C.* 1903 II, 552). — Farblose Prismen (aus Petroläther), die an der Luft rauchen (Po., Pe.). *F.*  $50-55^\circ$  (Po., Pe.),  $53^\circ$  (Pf., L.). Destilliert ohne Zers. (Po., Pe.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, klar löslich in Wasser (Po., Pe.). Ist in wäbr. Lösung stark hydrolysiert; Leitvermögen von verd. wäbr. Lösungen: SHUKOW, *B.* 38, 2691. — Aus der wäbr. Lösung fällt Ammoniak Methylstannonsäure (Weinsäure, nicht aber Salmiak verhindert die Fällung) (Pf., L.). Mit  $H_2S$  entsteht ein amorpher, in Schwefelammonium löslicher Niederschlag (wahrscheinlich die mit etwas Methylstannonsäure verunreinigte Methylthiostannonsäure  $CH_3 \cdot SnS \cdot SH$ ) (Pf., L.).

**Methylorthostannonsäuretrijodid, Methylzintribromid**  $CH_3I_3Sn = CH_3 \cdot SnI_3$ . *B.* Durch Lösen von Methylstannonsäure in Jodwasserstoffsäure (PFEIFFER, LEHNARDT, *B.* 36, 1058; POPE, PEACHEY, *C.* 1903 II, 552). Durch mehrstündiges Erwärmen von 2 Tln. Tetramethylstannan mit 7 Tln.  $SnI_4$  auf dem Wasserbade (Po., Pe., *Chem. N.* 87, 253; *C.* 1903 II, 552). Durch Erhitzen von Zinnjodür mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf  $160^\circ$  (PFEIFFER, HELLER, *B.* 37, 4619). Durch Kochen von Zinntetrajodid mit 4 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther (Pf., H.). — Flache gelbliche Nadeln (aus Alkohol), prismatische Krystalle aus Nitrobenzol (Pf., L., *B.* 36, 1059). *F.*  $86,5^\circ$  (Pf., L., *B.* 36, 1059),  $82-84^\circ$  (Po., Pe.). Unzersetzt flüchtig bei vorsichtigem Erwärmen (Po., Pe.); zersetzt sich bei der Destillation zum größten Teil (Pf., L., *B.* 36, 1059). Mit Wasserdampf nicht unzersetzt flüchtig (Pf., L., *B.* 36, 1059). In Wasser gut bei gewöhnlicher Temp. löslich (Pf., L., *B.* 36, 3027, Anm.). Sehr leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Ligroin, Benzol, Chloroform (Pf., L., *B.* 36, 1059). — Die stark sauer reagierende wäbr. Lösung scheidet auf Zusatz von Salpetersäure Jod ab (Pf., L., *B.* 36, 1059). Aus der heißen Lösung fallen Ammoniak oder Natronlauge Methylstannonsäure (Pf., L., *B.* 36, 1059; Po., Pe., *C.* 1903 II, 552).

**Verbindung**  $C_2H_5S_2Sn_2 = CH_3 \cdot SnS \cdot S \cdot SnS \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von  $H_2S$  in eine wäbr. mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von Methylzintribromid (PFEIFFER, LEHNARDT, *B.* 36, 3029). — Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren (unter Entwicklung von  $H_2S$ ) und in Schwefelammonium.

## 7. Verbindung, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_2 \cdot Sn^{IV}H_2$ ableitbar ist.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

**Disinnhexaäthyl**  $C_{12}H_{20}Sn_2 = (C_2H_5)_3Sn \cdot Sn(C_2H_5)_3$  bzw. **Zinntriäthyl**  $C_6H_{12}Sn = (C_2H_5)_3Sn$ . Die vaporimetrische Bestimmung der Molekulargröße (bei 255°) ergab die Formel  $(C_2H_5)_3Sn_2$  (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 69). Die ebullioskopische Bestimmung in Äther ergab, daß in einer 1 $\frac{3}{4}$ %igen Lösung etwa zu gleichen Teilen Moleküle  $(C_2H_5)_3Sn$  und  $(C_2H_5)_3Sn_2$  vorhanden sind (RÜGHEIMER, *A.* 364, 51). — *B.* Beim Erhitzen von Triäthylzinnjodid mit Natrium (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 65). Beim Erhitzen von Äthyljodid mit Zinn-Natrium (20% Na) (CAHOUS, *A.* 114, 251, 255). — Penetrant riechende Flüssigkeit. Kp: 265—270° (L., *A. Spl.* 8, 66). Kp<sub>14</sub>: 146—148°; Kp<sub>19</sub>: 155—157° (R.). D°: 1,4115 (L., *A. Spl.* 8, 67). In Wasser und verd. Alkohol unlöslich (L., *A. Spl.* 8, 66). — Scheidet aus alkoh. Silbernitratlösung Silber ab (L., *A. Spl.* 8, 67). Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Diäthylzinn-dichlorid (L., *B.* 3, 647). —  $SnCl_4$  erzeugt Triäthylzinnchlorid (L., *B.* 3, 647). Bei der Einw. von Chlor entsteht Diäthylzinn-dichlorid (L., *A. Spl.* 8, 70). Bei der Einw. von Jod entsteht Triäthylzinnjodid (L., *A. Spl.* 8, 71). Beim Erhitzen mit Äthyljodid auf ca. 220° entsteht Triäthylzinnjodid (L., *B.* 4, 19).

## XXVI. C-Blei-Verbindungen.

### 1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_3$ ableitbar sind, Plumbane.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

#### 1. Methylplumban $CH_3Pb = CH_3 \cdot PbH_3$ .

**Tetramethylplumban, Bleitetramethyl**  $C_4H_{12}Pb = (CH_3)_4Pb$ . *B.* Aus Bleinatrium (mit 20% Na) und Methyljodid (CAHOUS, *A.* 122, 67). Aus  $PbCl_2$  und Zinkdimethyl (C.). — Flüssig. Kp:  $110^\circ$  (BUTLEROW, *J.* 1863, 476). D: 2,034 (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (C.). — Gibt bei Behandlung mit Salzsäure Trimethylbleichlorid und Methan (C.). Liefert mit Jod Trimethylbleijodid (C.).

#### 2. Äthylplumban $C_2H_5Pb = C_2H_5 \cdot PbH_3$ .

**Tetraäthylplumban, Bleitetraäthyl**  $C_8H_{20}Pb = (C_2H_5)_4Pb$ . *B.* Aus Bleinatrium und feuchtem Äthyljodid (GHIRA, *G.* 24 I, 44; vgl. CAHOUS, *A.* 122, 65). Aus Zinkdiäthyl mit  $PbCl_2$  (BUCKTON, *A.* 109, 222; 112, 226; FRANKLAND, LAWRENCE, *Soc.* 35, 245). Aus Äthylmagnesiumbromid und  $PbCl_2$  in Äther (PFEIFFER, TRUSKIER, *B.* 37, 1127). — Flüssig. Brennbar mit orangefarbener, blaßgrün gesäumter Flamme (B. *A.* 112, 226). Mit Wasserdampf flüchtig (F., LA.). Siedet nicht unzersetzt bei ca.  $200^\circ$  (B., *A.* 112, 226). Kp<sub>760,5</sub>:  $152^\circ$  (B., *A.* 112, 226); Kp<sub>1</sub>:  $91-92^\circ$  (G.); D: 1,62 (B., *A.* 112, 226); D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,64926 (G.). In Wasser unlöslich, mischbar mit Äther (B., *A.* 109, 224).  $n_D^{20}$ : 1,50934;  $n_D^{25}$ : 1,51417;  $n_D^{30}$ : 1,53430 (G.). — Gibt mit konz. Salzsäure Triäthylbleichlorid (C.). Liefert mit Jod Triäthylbleijodid (LÖWIG, *A.* 88, 318; KLIPPEL, *J.* 1860, 381; *J. pr.* [1] 81, 286). Gibt mit  $SO_2$  Diäthylsulfon und äthansulfinsaures Blei (F., LA.).

### 2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

#### 1. Verbindung $CH_3OPb = CH_3 \cdot PbH_2 \cdot OH$ .

**Trimethylbleihydroxyd, Bleitrimethylhydroxyd**  $C_3H_{10}OPb = (CH_3)_3Pb \cdot OH$ . *B.* Das Chlorid entsteht aus Bleitetramethyl mit Salzsäure (CAHOUS, *A.* 122, 68), das Bromid mit Bromwasserstoffsäure (C.). Das Jodid bildet sich bei Einw. von Jod auf Bleitetramethyl (C.).

**Salze.**  $C_3H_7Pb \cdot Cl$ . Prismen (aus Wasser). Sublimierbar. In siedendem Wasser und in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich. —  $C_3H_7Pb \cdot Br$ . —  $C_3H_7Pb \cdot I$ . Nadeln. Sublimierbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.



## 2. Verbindung $C_2H_5OPb = C_2H_5 \cdot PbH_2 \cdot OH$ .

**Triäthylbleihydroxyd, Bleitriäthylhydroxyd**  $C_6H_{15}OPb = (C_2H_5)_3Pb \cdot OH$ . B. Das Chlorid entsteht aus Bleitetraäthyl mit Chlorwasserstoff (BUCKTON, A. 112, 227; PFEIFFER, TRUSKIER, B. 37, 1127) oder konz. Salzsäure (CAHOUBS, A. 122, 66). Das Jodid bildet sich aus Bleitetraäthyl bei Behandlung mit Jod (LÖWIG, A. 88, 318; KLIPPEL, J. 1860, 381; J. pr. [1] 81, 286). Die freie Base entsteht aus dem Chlorid und alkoh. Kali oder aus dem Jodid und  $Ag_2O$  (K., J. 1860, 381; vgl. L., A. 88, 319). — Öl, das allmählich erstarrt. Die Dämpfe reizen zum Niesen (K.). Schwer löslich in Wasser (K.). — Stark alkalisch (K.). Treibt  $NH_3$  aus und fällt Metalloxyde (K.). Zieht  $CO_2$  an (K.). Bildet mit  $HCl$  Nebel (K.). Verseift Fette (K.).

Salze.  $C_6H_{15}Pb \cdot Cl$ . Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther (L.). —  $C_6H_{15}Pb \cdot Br$ . Nadeln (aus Äther) (L.). —  $C_6H_{15}Pb \cdot I$ . Ölig, nicht rein erhalten. Sehr zersetzlich (L.). —  $(C_6H_{15}Pb)_2SO_4$ . Oktaedrische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, absol. Alkohol und Äther (L.). —  $C_6H_{15}Pb \cdot NO_3$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Äther (L.). —  $C_6H_{15}Pb \cdot PO_4H_2$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.). — Formiat  $C_6H_{15}Pb \cdot CHO_2$ . Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.). — Cyanid  $C_6H_{15}Pb \cdot CN$ . Prismen (aus Äther). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Abscheidung von Blei (K.). — Acetat  $C_6H_{15}Pb \cdot C_2H_3O_2$ . Nadeln (K.). — Butyrat  $C_6H_{15}Pb \cdot C_4H_7O_2$ . Nadeln (K.). — Oxalat  $(C_6H_{15}Pb)_2C_2O_4$ . Krystalle (K.). — Carbonat  $(C_6H_{15}Pb)_2CO_3$ . Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther (L.). — Rhodanid  $C_6H_{15}Pb \cdot SCN$ . Krystalle (aus Äther). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.). — Ditartrat  $C_6H_{15}Pb \cdot C_4H_5O_6$  (bei 100°). Blättrig-schuppige Krystalle (K.).

$C_6H_{15}Pb \cdot Cl + HgCl_2$ . Schuppen (K.). —  $2 C_6H_{15}Pb \cdot Cl + PtCl_4$ . Kupferrote Krystalle. In Wasser schwer löslich, in Äther und Alkohol leichter löslich (K.).

## 3. Verbindung $C_5H_{14}OPb = C_5H_{11} \cdot PbH_2 \cdot OH$ .

**Trisoamylbleihydroxyd, Bleitrisoamylhydroxyd**  $C_{15}H_{34}OPb = (C_5H_{11})_3Pb \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht durch Erhitzen von Bleinatrium mit Isoamyljodid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Jod; die freie Base erhält man aus dem Jodid mit Silberoxyd (KLIPPEL, J. 1860, 383). — Amorph. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Äther.

Salze.  $C_{15}H_{33}Pb \cdot Cl$ . Krystallinisch. —  $C_{15}H_{33}Pb \cdot I$ . Nadeln. F: 100°. Unlöslich in Wasser. —  $C_{15}H_{33}Pb \cdot I + HgI_2$ . Gelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther.

## XXVII. C-Bor-Verbindungen.

### 1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot BH_2$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

#### 1. Verbindung $CH_3B = CH_3 \cdot BH_2$ .

**Bortrimethyl**  $C_3H_5B = (CH_3)_3B$ . *B.* Aus Borsäuretriäthylester und Zinkdimethyl (FRANKLAND, A. 124, 144). Aus Borsäuretrimethylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (KHOTINSKY, MELAMED, B. 42, 3095). — Gas von unerträglich scharfem Geruch (F.). Selbstentzündlich (F.). Verdichtet sich bei  $10^\circ$  unter 3 Atm. zu einer farblosen Flüssigkeit (F.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (F.). —  $C_3H_5B + NH_3$ . *B.* Aus Bortrimethyl und  $NH_3$  (F.). Krystalle (aus Äther). F:  $56^\circ$ ; Kp:  $110^\circ$  (F.). —  $C_3H_5B + KOH$ . *B.* Aus Bortrimethyl und Kalilauge oder aus der Ammoniakverbindung mit alkoh. Kalilauge (F.). Gummiartige Masse.

#### 2. Verbindung $C_2H_7B = C_2H_5 \cdot \overset{B}{\underset{|}{\text{P}}}H_2$ .

**Bortriäthyl**  $C_6H_{15}B = (C_2H_5)_3B$ . *B.* Aus Borsäuretriäthylester und Zinkdiäthyl (FRANKLAND, A. 124, 132). Aus  $BCl_3$  und Zinkdiäthyl (F., J. 1876, 469). — Scharf riechende Flüssigkeit. Entzündet sich an der Luft. Kp:  $95^\circ$ ; D $^{25}$ : 0,6961. Sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation  $C_2H_5 \cdot B(O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 642). Konzentrierte Salzsäure liefert beim Erwärmen Äthan. —  $C_6H_{15}B + NH_3$ . Flüssig. Wird von Säuren sofort in die Bestandteile zerlegt.

### 2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot BH \cdot OH$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

**Diäthylborhydroxyd** („Diäthylborsäure“)  $C_4H_{11}OB = (C_2H_5)_2B \cdot OH$ . *B.* Aus der Verbindung  $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot C_2H_5$  (s. u.) und Wasser (FRANKLAND, J. 1876, 469). — Flüssig. Kann nicht unzersetzt destilliert werden. — Absorbiert an der Luft Sauerstoff unter Bildung von  $C_2H_5 \cdot B(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 642).

**O-Äthylderivat** („Diäthylborsäureäthylat“)  $C_6H_{15}OB = (C_2H_5)_2B \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus „Diborsäureäthylpentäthylat“  $C_2H_5 \cdot B(OC_2H_5)_2 + B(OC_2H_5)_3$  (S. 642) und Zinkdiäthyl (FRANKLAND, J. 1876, 468). — Farblose Flüssigkeit. Kp:  $102-103^\circ$ . — Geht durch trocknen Sauerstoff in  $C_2H_5 \cdot B(O \cdot C_2H_5)_2$  (S. 642) über. Zerfällt mit Wasser in  $(C_2H_5)_2B \cdot OH$  und Alkohol.

### 3. Verbindungen $R \cdot B(OH)_2$ .

1. „Methylborsäure“  $CH_3O_2B = CH_3 \cdot B(OH)_2$ . B. Aus Borsäuretrimethylester und Methylmagnesiumjodid in Äther bei Zers. des Reaktionsproduktes durch angesäuertes Wasser, wobei Verseifung des intermediär gebildeten Methylborsäureesters stattfindet (KHOTINSKY, MELAMED, B. 42, 3095). — Weiße Krystalle; sehr flüchtig, sehr unbeständig. Wurde nicht rein erhalten.

2. „Äthylborsäure“  $C_2H_5O_2B = C_2H_5 \cdot B(OH)_2$ . B. Aus Äthylborsäurediäthylester (s. u.) durch Zers. mit Wasser (FRANKLAND, A. 124, 140; J. 1876, 468). Aus „Diborsäureäthylpentaäthylat“ (s. u.) mit Wasser (F.). Aus Borsäuretrimethylester und Äthylmagnesiumhalogenid in Äther bei Zers. des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser, wobei Verseifung des primär gebildeten Äthylborsäureesters stattfindet (KHOTINSKY, MELAMED, B. 42, 3095). — Weiße Krystalle (aus Äther) (F.). Schmeckt süß (K., M.). Sublimierbar (F.) schon bei 40° (K., M.). Sehr flüchtig (K., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (F.). Reagiert sauer, verbindet sich aber nicht mit Basen (F.).

„Äthylborsäuremonoäthylester“  $C_4H_{11}O_3B = C_2H_5 \cdot B(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $(C_2H_5)_2B \cdot OH$  (S. 641) durch Luftsauerstoff unterhalb 8° (F., J. 1876, 469). — Krystalle. — Zerfällt mit Wasser in Alkohol und „Äthylborsäure“.

„Äthylborsäurediäthylester“  $C_6H_{13}O_4B = C_2H_5 \cdot B(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei der Oxydation von Bortriäthyl an der Luft und dann in Sauerstoff (F., A. 124, 139). Aus  $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot C_2H_5$  (S. 641) und trockenem Sauerstoff (F., J. 1876, 468). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 125° (F., A. 124, 140). — Gibt mit Wasser Alkohol und „Äthylborsäure“.

Verbindung mit Borsäuretriäthylester, „Diborsäureäthylpentaäthylat“  $C_{12}H_{20}O_5B_2 = C_2H_5 \cdot B(O \cdot C_2H_5)_2 + B(O \cdot C_2H_5)_3$ . B. Aus Zinkdiäthyl und 2 Mol.-Gew. Borsäuretriäthylester (F., J. 1876, 468). — Flüssig. Kp: 112°. — Wird von Wasser in „Äthylborsäure“, Borsäure und Alkohol zerlegt. Gibt mit Zinkdiäthyl  $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot C_2H_5$ .

3. „Propylborsäure“  $C_3H_7O_2B = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot B(OH)_2$ . B. Aus Borsäuretriäthylester und Propylmagnesiumhalogenid (KHOTINSKY, MELAMED, B. 42, 3096). — F: 74° bis 75°. Löslich in Alkohol und Äther.

4. „Isobutylborsäure“  $C_4H_{11}O_2B = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot B(OH)_2$ . B. Aus Borsäuretriäthylester und Isobutylmagnesiumhalogenid (KHOTINSKY, MELAMED, B. 42, 3096). — Weiße Krystalle. F: 104°. Löslich in Alkohol, Äther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Weniger flüchtig als die niederen Homologen.

5. „Isoamylborsäure“  $C_5H_{13}O_2B = C_5H_{11} \cdot B(OH)_2$ . B. Aus Borsäuretriäthylester und Isoamylmagnesiumhalogenid (KHOTINSKY, MELAMED, B. 42, 3096). — Krystalle. F: 101°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

## XXVIII. C-Aluminium-Verbindungen.

**Aluminiumtrimethyl**  $C_3H_9Al = (CH_3)_3Al$ . Über das Molekulargewicht s. F. QUINCKE, *Ph. Ch.* **3**, 164. — *B.* Aus Quecksilberdimethyl und Aluminium bei  $100^\circ$  (BUCKTON, ODLING, *A. Spl.* **4**, 112). — Flüssig. Entzündet sich an der Luft (BU., O.). Erstarrt bei  $0^\circ$  kristallinisch (BU., O.). Kp:  $130^\circ$  (BU., O.);  $127-129^\circ$  (QU., *Ph. Ch.* **3**, 165).  $n_D^{25}$ : 1,432 (BLEEKRODE, *R.* **4**, 80).

**Aluminiumtriäthyl**  $C_6H_{15}Al = (C_2H_5)_3Al$ . *B.* Aus Aluminium und Quecksilberdiäthyl bei mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade im Druckrohr (BUCKTON, ODLING, *A. Spl.* **4**, 110). Aus der Doppelverbindung mit  $AlI_3$ , die beim Erhitzen von Aluminium mit Äthyljodid auf  $130^\circ$  entsteht, durch Einw. von Zinkdiäthyl (CAHOUS, *A.* **114**, 242; vgl. HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* **109**, 207). — Flüssig. Entzündet sich an der Luft (BU., O.). Erstarrt nicht bei  $-18^\circ$  (BU., O.). Kp:  $194^\circ$  (BU., O.). Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: LOUISE, ROUX, *C. r.* **107**, 601; *Bl.* [2] **50**, 511.  $n_D^{25}$ : 1,480 (BLEEKRODE, *R.* **4**, 80). — Wird von Wasser explosionsartig zersetzt (BU., O.). —  $C_6H_{15}Al + AlBr_3$  (?) (FÜRSTENHOFF, *C.* **1904 I**, 785). —  $C_6H_{15}Al + AlI_3$ . Flüssig. Raucht stark an der Luft. Kp:  $340-350^\circ$ . Wird von Wasser heftig zersetzt (C.).

**Aluminium-tris- $[\beta$ -brom-äthyl]**  $C_6H_{13}Br_3Al = (CH_3Br \cdot CH_2)_3Al$ . Über eine Verbindung mit  $AlBr_3$  —  $C_6H_{13}Br_3Al + AlBr_3$  (?) — s. FÜRSTENHOFF, *C.* **1904 I**, 785.

**Aluminiumtripropyl**  $C_9H_{21}Al = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Al$ . *B.* Durch Einw. von Aluminium auf Quecksilberdipropyl (CAHOUS, *J.* **1873**, 518). — Flüssig. An der Luft entzündlich (C.; LOUISE, ROUX, *Bl.* [2] **50**, 512). Kp:  $248-252^\circ$  (C.). Kryoskopisches Verhalten: L., R., *C. r.* **107**, 602; *Bl.* [2] **50**, 513.

**Aluminiumtrisobutyl**  $C_{12}H_{27}Al = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3Al$ . *B.* Durch Einw. von Aluminium auf Quecksilberdiisobutyl (CAHOUS, *J.* **1873**, 522). — Flüssig. An der Luft rauchend.

**Aluminiumtriisooamyl**  $C_{15}H_{33}Al = (C_5H_{11})_3Al$ . *B.* Aus Aluminium und Quecksilberdiisooamyl (LOUISE, ROUX, *Bl.* [2] **50**, 515). — Flüssig. Kp<sub>90-100</sub>: ca.  $250^\circ$ . Kryoskopisches Verhalten: L., R., *C. r.* **107**, 602; *Bl.* [2] **50**, 515.

## XXIX. C-Thallium-Verbindungen.

**Dimethylthalliumhydroxyd**  $C_2H_5OTl = (CH_3)_2Tl \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht aus Thallchlorid und Methylmagnesiumbromid in Äther (R. MEYER, BERTHEIM, *B.* 37, 2055).

**Salze.**  $C_2H_5Tl \cdot Cl$ . *B.* Aus der essigsauren Lösung des Hydrosulfids und verd. Salzsäure (M., B.). Blättchen. Zersetzt sich oberhalb  $280^\circ$ . —  $C_2H_5Tl \cdot Br$ . Blättchen. Verpufft oberhalb  $275^\circ$ . —  $C_2H_5Tl \cdot I$ . *B.* Aus dem Bromid mit KI (M., B.). Blättchen. Zersetzt sich oberhalb  $264-266^\circ$ . —  $C_2H_5Tl \cdot SH$ . *B.* Aus der ammoniakalischen Lösung des Bromids und gelbem Schwefelammonium (M., B.). Weißer Niederschlag. Bildet leicht kolloidale Lösungen. Zersetzt sich beim Erhitzen, sowie mit rauchender Salpetersäure unter Feuererscheinung. Löslich in verd. Salpetersäure unter Schwefel-Abscheidung. Entwickelt mit verd. Schwefelsäure und Essigsäure  $H_2S$ .

**Diäthylthalliumhydroxyd**  $C_4H_{11}OTl = (C_2H_5)_2Tl \cdot OH$ . *B.* Das Chlorid entsteht bei Einw. von Zinkdiäthyl auf Thallchlorid in Äther (HARTWIG, *B.* 7, 298; *A.* 176, 264; vgl. HANSEN, *B.* 3, 9). Das Chlorid entsteht aus Äthylmagnesiumchlorid und Thallchlorid, das Bromid aus Äthylmagnesiumbromid und Thallchlorid in äther. Lösung (R. MEYER, BERTHEIM, *B.* 37, 2057). Die Base erhält man aus dem Jodid beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser unter Luftabschluß (M., B.). — Weiße Krystallmasse. *F.*:  $127-128^\circ$  (M., B.). Zersetzt sich bei höherer Temp. (M., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol (M., B.). — Zieht aus der Luft  $CO_2$  an; die stark alkal. wäßr. Lösung fällt Metalle als Hydroxyde (M., B.).

**Salze.**  $C_4H_{10}Tl \cdot Cl$ . Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Verpufft bei  $190^\circ$  unter Bildung von Thallochlorid (HAR., *A.* 176, 268); zersetzt sich bei  $205-206^\circ$  (M., B.). 100 Tle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temp. 2,76 Tle., bei  $92^\circ$  3,37 Tle.; 100 Tle. Alkohol lösen bei  $78^\circ$  0,33 Tle. (HAR., *A.* 176, 268). Ist in wäßr. Lösung hydrolysiert; Leitvermögen verd. Lösungen: SHUKOW, *B.* 38, 2692. Verbindet sich nicht mit  $PtCl_4$  (HAR., *A.* 176, 268). —  $C_4H_{10}Tl \cdot Br$ . Zersetzt sich oberhalb  $270^\circ$  (M., B.). —  $C_4H_{10}Tl \cdot I$ . *B.* Aus dem Chlorid und Kaliumjodid (M., B.). Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $185-187^\circ$  (M., B.); verpufft bei  $195^\circ$  (HAR., *A.* 176, 269); sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Ammoniak; löslich in Pyridin (M., B.). 100 Tle. Wasser lösen bei Zimmertemp. 0,1 Tl., bei  $96^\circ$  0,34 Tle.; 100 Tle. Alkohol lösen bei Zimmertemp. 0,07 Tle., bei Siedehitze 0,08 Tle. (HAR., *A.* 176, 270). —  $C_4H_{10}Tl \cdot SH$ . *B.* Aus dem Chlorid oder Bromid durch  $(NH_4)_2S$  (M., B.). Weißer Niederschlag. —  $(C_4H_{10}Tl)_2SO_4$  (HAN., *B.* 3, 11). Nadeln. Verpufft bei  $205^\circ$  (HAR., *A.* 176, 272). 100 Tle. Wasser lösen bei Zimmertemp. 65,42 Tle., bei  $90^\circ$  87,31 Tle. (HAR., *A.* 176, 272). —  $C_4H_{10}Tl \cdot NO_3$  (HAN., *B.* 3, 11). 100 Tle. Wasser lösen bei Zimmertemp. 3,19 Tle., bei  $70^\circ$  5,67 Tle. (HAR., *A.* 176, 275). —  $[C_4H_{10}Tl]_3PO_4$ . Nadeln. Verpufft bei  $189^\circ$  (HAR., *A.* 176, 274). 100 Tle. Wasser lösen bei Zimmertemp. 23,66 Tle., bei  $75^\circ$  nur 20,70 Tle. (HAR., *A.* 176, 274). —  $(C_4H_{10}Tl)_2CO_3$ . *B.* Beim Kochen des Bromids oder Jodids mit Wasser und  $Ag_2O$  unter Luftzutritt (M., B.). Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $204^\circ$ . In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (infolge Bildung eines basischen Carbonates); die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. —  $C_4H_{10}Tl \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Sättigen der wäßr. Lösung des Carbonates  $(C_4H_{10}Tl)_2CO_3$  mit  $CO_2$  in der Kälte (M., B.). Krystallpulver. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch und scheidet beim Eindampfen das neutrale Carbonat aus. — Acetat  $C_4H_{10}Tl \cdot C_2H_3O_2$ . Nadeln. *F.*:  $212^\circ$ . Destilliert bei  $245^\circ$ , anscheinend größtenteils unzersetzt (HAR., *A.* 176, 276).

**Dipropylthalliumhydroxyd**  $C_6H_{15}OTl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Tl \cdot OH$ . *B.* Das Chlorid entsteht aus Thallchlorid und Propylmagnesiumchlorid (R. MEYER, BERTHEIM, *B.* 37, 2060). — **Salze.**  $C_6H_{14}Tl \cdot Cl$ . Blättchen (aus Ammoniak). Zersetzt sich bei  $198-202^\circ$ . — Jodid. Zersetzt sich bei  $183-185^\circ$ . — Nitrat. Krystalle. Schwer löslich.

## XXX. C-Beryllium-Verbindungen.

**Berylliumdiäthyl**  $C_4H_{10}Be = (C_2H_5)_2Be$ . *B.* Aus Quecksilberdiäthyl und Beryllium bei 130–135° (CAHOUS, *J.* 1873, 520). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Entzündet sich bei gelindem Erwärmen. Kp: 185–188°. — Wird von Wasser und Alkohol zersetzt.

**Berylliumdipropyl**  $C_6H_{14}Be = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2Be$ . *B.* Aus Quecksilberdipropyl und Beryllium bei 130–135° (CAHOUS, *J.* 1873, 520). — An der Luft rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit. Kp: 244–246°.

---

## XXXI. C-Magnesium-Verbindungen.

### 1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot MgH$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu „Leitsätze“, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

Die Magnesiumdialkyle  $R_2Mg$  sind in reiner Form nicht bekannt. Sie entstehen, mit metallischem Quecksilber gemengt, beim Erhitzen von Quecksilberdialkylen mit metallischem Magnesium (LÖNN, *A.* 261, 72; FLECK, *A.* 276, 129). Die so erhaltenen Produkte sind fest und unschmelzbar, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sie sind sehr leicht veränderlich, entzünden sich an der Luft und selbst in einer  $CO_2$ -Atmosphäre, ferner in Berührung mit Wasser oder Alkohol.

### 2. Verbindungen $R \cdot Mg \cdot OH$ , Hydroxymagnesium-Verbindungen.

#### A. Mono-hydroxymagnesium-Kohlenwasserstoffe.

#### 1. Verbindungen $C_n H_{2n+1} \cdot Mg \cdot OH$ , Hydroxymagnesium-alkane, Alkylmagnesiumhydroxyde.

Eine außerordentliche Bedeutung haben die Alkyl-magnesiumhaloide  $R \cdot Mg \cdot Hg$  als Vermittler einer großen Zahl von präparativ wichtigen Synthesen, die man unter der Bezeichnung „GRIGNARDSche Reaktionen“ zusammenzufassen pflegt, erlangt. Man stellt

diese „gemischten Organomagnesiumverbindungen“ für synthetische Zwecke gewöhnlich nur in Lösung dar (vgl. unten die Bereitung von Methylmagnesiumjodid) und verarbeitet sie gleich weiter in gelöster Form. Im allgemeinen läßt man bei der Ausführung der GRIGNARDSchen Reaktionen die äther. Lösung des Alkylmagnesiumhaloids auf die (meist in Äther oder auch anderen wasserfreien organischen Lösungsmitteln gelösten) Verbindungen einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit reinem oder säurehaltigem oder ammoniumchlorid-haltigem Wasser. — Die Alkylmagnesiumsalze treten mit Äther, sowie mit tertiären Aminen zu Doppelverbindungen zusammen. Von solchen Komplexen unterscheidet man die Körper des einfachen Formeltypus  $R \cdot MgHlg$  als „individuelle Alkylmagnesiumsalze“.

*Literatur:* J. SCHMIDT, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen (AHRENSsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. X [Stuttgart 1906], S. 67; Bd. XIII [Stuttgart 1908], S. 357); W. TSCHELINZEW, Individuelle magnesium-organische Verbindungen und ihre Umwandlung in Oxonium- und Ammonium-Komplexe [Moskau 1908].

Die Darstellung von äther. Lösungen der Alkylmagnesiumhaloide  $R \cdot MgHlg$  erfolgt derart, daß man Alkylhalogenide  $R \cdot Hlg$  auf Magnesiumfeile in Gegenwart von wasserfreiem Äther wirken läßt (GRIGNARD, *A. ch.* [7] 24, 436). Über sekundäre Vorgänge bei dieser Reaktion s. GR. *A. ch.* [7] 24, 452. Über den verzögernden oder hemmenden Einfluß, welchen Chloroform, Tetrachlormethan, Monochlordimethyläther, Aceton usw. ausüben, s. REYCHLER, *Bl.* [3] 35, 803, 1081; [4] 1, 1198; *C.* 1907 I, 455; 1908 I, 716.

Die Reaktion:  $Mg + R \cdot Hlg = R \cdot MgHlg$  erfolgt auch, wenn man das Alkylhaloid und das Magnesium in einem tertiären Amin, wie Dimethylanilin, bei Gegenwart einer Spur Jod zusammenbringt (TSCHELINZEW, *B.* 37, 2084). — In indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Xylol) tritt sie ein, wenn man eine Spur von Äther oder einem tertiären Amin als Katalysator zusetzt; hierbei können die „individuellen“ Alkylmagnesiumhaloide (s. o.) in Form weißer Flocken ausfallen (TSCH., *B.* 37, 4535; *Ch. Z.* 30, 373). — Die Bildung von Alkylmagnesiumhaloiden aus Magnesium und Alkylhaloid kann auch ohne Katalysator in indifferenten Lösungsmitteln oder ohne Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur erfolgen (TSCH., *B.* 37, 4537; TINGLE, GOSSLYNE, *Am.* 37, 487; SPENCER, CREWDSON, *Soc.* 93, 1821; vgl.: HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* 109, 206; MASSON, WILSMORE, *P. Ch. S.* No. 92).

Über Existenz, Konstitution und Thermochemie der Doppelverbindungen von Alkylmagnesiumhaloiden mit Äthern, wie  $C_2H_5 \cdot MgBr + (C_2H_5)_2O$  und  $C_2H_5 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ , s.: BLAISE, *C. r.* 132, 839; *Bl.* [4] 1, 610; BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1202; BECKMANN, *B.* 38, 905; AHRENS, STAPLER, *B.* 38, 3260; TSCHELINZEW, *B.* 38, 3664; 39, 773, 1674; *C. r.* 144, 88, 704; GRIGNARD, *Bl.* [4] 1, 256. Über Existenz, Konstitution und Thermochemie von Doppelverbindungen mit tertiären Aminen s.: F. SACHS, L. SACHS, *B.* 37, 3088; TSCH., *B.* 37, 2084, 4538; 40, 1487; 41, 646; ODDO, R. A. L. [5] 13 II, 101; 16 I, 539; *G.* 34 II, 420; 37 I, 568; BLAISE, *Bl.* [3] 35, 93; [4] 1, 611; SENIER, AUSTIN, CLARKE, *Soc.* 87, 1469; GR., *Bl.* [4] 1, 256. Über Komplexverbindungen mit Halogenmagnesiumderivaten der primären und sekundären Amine s.: HOUBEN, *B.* 38, 3017; H., SCHOTTMÜLLER, *B.* 42, 3731.

## 1. Methylmagnesiumhydroxyd $CH_3OMg = CH_3 \cdot Mg \cdot OH$ bzw. seine Salze $CH_3 \cdot Mg \cdot Ac$ .

*Darstellung* einer äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid: In 8,2 g Magnesiumschnittel, die durch Zerschneiden von blankem Magnesiumband in 1–2 cm lange Stücke hergestellt wurden, läßt man 25 ccm einer Lösung von 49 g  $CH_3I$  in 25 ccm trockenem Äther hinzutropfen; es tritt in kurzer Zeit eine lebhaft Reaktion ein. Man kühlt nun mit fließendem Wasser, gibt in zwei Portionen 100 ccm trocknen Äther und dann tropfenweise den Rest der  $CH_3I$ -Lösung — nötigenfalls unter gleichzeitiger Kühlung — hinzu; zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man  $\frac{1}{2}$  Stunde zum schwachen Sieden (vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] 24, 437). — Ähnlich gewinnt man eine äther. Lösung von Methylmagnesiumbromid (R. J. MEYER, BERTHEIM, *B.* 37, 2055). — Darstellung einer äther. Lösung von Methylmagnesiumchlorid: Aus Magnesium und  $CH_3Cl$  in Äther unter Zusatz von etwas Benzylmagnesiumchloridlösung (HOUBEN, *B.* 39, 1746, 1748). — Bereitung einer Lösung von Methylmagnesiumjodid in Phenetol: SUDBOROUGH, HIBBERT, *Soc.* 95, 478. — Darst. von individuellem Methylmagnesiumjodid s. S. 655.

*Chemisches Verhalten.* Falls die Umsetzung in äther. Lösung bewirkt worden ist, wird dies im folgenden meist nicht besonders erwähnt; auch ist davon abgesehen worden, jedesmal

so das zunächst entstandene Reaktionsprodukt der nachträglichen Zersetzung mit Wasser usw. unterzogen wurde (vgl. S. 646), dies anzuführen.

Beispiele für die Einwirkung von anorganischen Reagenzien. Methylmagnesiumjodid liefert bei der Zersetzung seiner äther. Lösung mit Wasser (unter beträchtlicher Wärmeentwicklung) Methan (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* 132, 835; Gr., *A. ch.* [7] 24, 439); auch beim Eintragen von trockenem Salmiak in die äther. Lösung wird Methan entwickelt (HOUBEN, *B.* 38, 3019). — Durch Einleiten von Stickoxyd in die äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid und darauf folgende Zers. mit verd. Schwefelsäure erhält man Methylnitrosohydroxylamin (S. 566) (SAND, SINGER, *B.* 35, 3186; *A.* 329, 193; SAND, GENSSLER, *B.* 36, 2084). — Methylmagnesiumjodid gibt bei der Einw. von  $P_2I_4$  in der Hauptsache Tetramethylphosphoniumjodid (AUGER, BILLY, *C. r.* 139, 597). Bei der Einw. von  $PCl_3$  auf Methylmagnesiumjodid unterhalb  $-20^\circ$  entstehen  $P_2I_4$  und viel Tetramethylphosphoniumchlorid (Au., Bi.). Einw. von überschüssigem  $PCl_3$  auf Methylmagnesiumbromid bei  $-30^\circ$ : Au., Ri. Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumhaloid und Phosphoroxchlorid führt zu Trimethylphosphinoxid (PICKARD, KENYON, *Soc.* 89, 264). Läßt man 3 oder mehr Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Arsentribromid einwirken, so entsteht Trimethylarsin; analog entsteht mit Antimontrichlorid Trimethylstibin (HIBBERT, *B.* 39, 160). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Zinntetrajodid führt zu Methylzinntrijodid und Trimethylzinnjodid (PFEIFFER, HELLER, *B.* 37, 4619). Die Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Thalliumchlorid liefert Dimethylthalliumbromid (R. J. MEYER, BERTHEIM, *B.* 37, 2056). — Einw. von Kohlendioxyd s. S. 652.

Beispiele für die Einwirkung von Halogen- und Azido-Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe. Methylmagnesiumbromid liefert mit 3-Brom-2.2.3-trimethylbutan Hexamethyläthan (HENRY, *C.* 1906 II, 748; *R.* 26, 111). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzylchlorid entsteht Äthylbenzol (HOUBEN, *B.* 36, 3085). Mit  $\omega$ -Brom-styrol erhält man Propenylbenzol (TIFFENAU, *C. r.* 139, 482). Mit Triphenylmethylchlorid wird *a.a.a.*-Triphenyl-äthan gebildet (GOMBERG, CONE, *B.* 39, 1466, 2963). — Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Methylazid (Bd. I, S. 80) führt zu Dimethyltriazon  $CH_3 \cdot N : N \cdot NH \cdot CH_3$  (S. 578) (DIMROTH, *B.* 39, 3906); analog dem Methylazid reagieren Phenylazid (Syst. No. 465) (D., *B.* 36, 911; 36, 671), *p*-Brom-phenylazid (D., EBLE, GRUHL, *B.* 40, 2397). *p*-Tolylazid (Syst. No. 466) (D., E., Gr.) und Benzylazid (Syst. No. 466) (D., *B.* 38, 684).

Beispiele für die Einwirkung von Alkoholen, Phenolen und Alkylestern anorganischer Säuren. Methylmagnesiumhaloid liefert mit Alkoholen  $R \cdot OH$  Methan und Verbindungen  $R \cdot O \cdot MgHlg$ , welche mit Wasser die entsprechenden Alkohole regenerieren (TSCHUGAJEW, *B.* 35, 3913; vgl. TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* 132, 836), mit Essigsäure-anhydrid (bzw. -chlorid) deren Acetate geben (HOUBEN, D. R. P. 162863; *C.* 1905 II, 1060; *B.* 39, 1737, 1748; HENRY, *C.* 1907 II, 584; *R.* 26, 440); da 1  $CH_3$  auf 1 OH entwickelt wird, kann diese Reaktion (unter Verwendung von Methylmagnesiumjodid) zur gasvolumetrischen Bestimmung von Hydroxylgruppen (bzw. Sulphydrylgruppen) dienen, und zwar ganz allgemein bei Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren, Oximen (HIBBERT, SUDBOURGH, *Soc.* 85, 933; ZEREWITINOW, *B.* 40, 2023; 41, 2233). — Einw. von Dimethylsulfat auf Methylmagnesiumjodid: Hov., *B.* 36, 3085. Einw. von Methylnitrat auf  $CH_3 \cdot MgI$ : MOUREU, *C. r.* 132, 839. Mit Borsäuretrimethylester gibt Methylmagnesiumjodid „Methylborsäuredimethylester“  $CH_3 \cdot B(O \cdot CH_3)_2$ , welcher schon bei der Zers. des Reaktionsproduktes durch angesäuertes Wasser zu „Methylborsäure“  $CH_3 \cdot B(OH)_2$  verseift wird, und geringe Mengen Bortrimethyl (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* 42, 3095). — Aus Methylmagnesiumbromid und  $(CH_3)_2CCl \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  erhält man Dimethyl-isopropyl-carbinol  $(CH_3)_2CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$  und Spuren von Pinakolinalkohol  $(CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ , wobei als Zwischenprodukte die Verbindungen  $(CH_3)_2CCl \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH_3$  und  $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CH_3$

angenommen werden; mit  $(CH_3)_2CCl \cdot C(OH)(CH_3)_2$  entsteht Pentamethyläthylalkohol  $(CH_3)_3C \cdot C(OH)(CH_3)_2$  (HENRY, *C. r.* 144, 311; *C.* 1907 II, 446; *R.* 26, 430, 436).

Beispiele für die Einwirkung von Aldehyden. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Acetaldehyd führt zu Isopropylalkohol (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 622; *A. ch.* [7] 24, 464); analog erhält man aus Methylmagnesiumbromid und Dichloracetaldehyd Dichlorisopropylalkohol (WOHL, ROTH, *B.* 40, 217), aus Methylmagnesiumjodid und Chloral Trichlorisopropylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 151545; *C.* 1904 I, 1586; HENRY, *C. r.* 136, 205; VITORIA, *C.* 1905 I, 344; *R.* 24, 268), aus Methylmagnesiumbromid und Isobutyraldehyd Methyl-isopropyl-carbinol (H., *C. r.* 145, 22). Methylmagnesiumbromid liefert mit  $\alpha$ -Chlor-isobutyraldehyd in der Hauptsache Dimethyl-isopropyl-carbinol  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ , daneben wenig  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CHCl \cdot CH_3$  und  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3$  und Spuren



von Pinakolinalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , wobei die intermediäre Bildung von Trimethyläthylenoxyd angenommen wird (H., *C. r.* 144, 309, 311; *C.* 1907 II, 445; *R.* 26, 416, 425, 432). Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Acrolein führt zu Methylvinyl-carbinol (WOHL, LOSANITSCH, *B.* 41, 3621); analog Acrolein reagieren mit Methylmagnesiumhaloiden Crotonaldehyd (G., *C.* 1901 II, 622; *A. ch.* [7] 24, 465; BLAISE, COURTOT, *C. r.* 140, 372), Tiglinlaldehyd (ABELMANN, *B.* 40, 4589),  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein (G., *C.* 1901 II, 622; *A. ch.* [7] 24, 465) und Citronellal (RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER, *B.* 40, 2815). Aus Methylmagnesiumhaloid und Citral (Bd. I, S. 753) erhält man  $\alpha$ -Methylgeraniol (Bd. I, S. 462) (BAYER & Co., D. R. P. 153120, 154656; *C.* 1904 II, 624, 1270); bei Anwendung von nicht sehr verd. Säure zur Zers. des Reaktionsproduktes entsteht infolge Wasserabspaltung aus diesem primär gebildeten Alkohol 2.6-Dimethyl-nonatrien-(2.6.8) (Bd. I, S. 265) (vgl. G., *C.* 1901 II, 624; *A. ch.* [7] 24, 479; BAY. & Co.). — Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzaldehyd führt zu Methyl-phenyl-carbinol (G., *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 466; KLAGES, KEIL, *B.* 36, 1632); wendet man überschüssiges Methylmagnesiumjodid an und erhitzt das magnesiumhaltige Reaktionsprodukt auf 100°, so entstehen geringe Mengen Styrol, während das Hauptprodukt aus Polymerisationsprodukten und jodierten Verbindungen besteht (F. SACHS, L. SACHS, *B.* 38, 519); ODDO (*G.* 37 II, 353, 359) erhielt, besonders bei Anwendung des Pyridinadditionsproduktes von Methylmagnesiumjodid, neben Methyl-phenyl-carbinol und Styrol noch geringe Mengen Bis-[methyl-phenyl-carbin]-äther. Aus Methylmagnesiumhaloid und Zimtaldehyd wurden erhalten Methyl-styryl-carbinol (KLAGES, *B.* 35, 2649; 39, 2591; SAND, SINGER, *B.* 35, 3186) und  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -butadien (VON DER HEIDE, *B.* 37, 2103; KL., *B.* 37, 2309). Methylmagnesiumjodid liefert mit Phenylpropionaldehyd das 1<sup>3</sup>-Oxy-1-[butin-(1<sup>1</sup>)-yl]-benzol  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$  (BRACHIN, *Bl.* [3] 35, 1167). Mit *o*-Phthalaldehyd erhält man *o*-Bis-[ $\alpha$ -oxyäthyl]-benzol  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3]_2$  (NELKEN, SIMONIS, *B.* 41, 987).

Beispiele für die Einwirkung von Monoketonen. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Aceton führt zu Trimethylcarbinol (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 470); analog reagieren Methylmagnesiumhaloide mit Pinakolin (HENRY, *C. r.* 143, 20; *C.* 1906 II, 748) und mit 3-Äthyl-pentan-2-on (CLARKE, *Am.* 39, 574). Aus Methylmagnesiumbromid oder -jodid und Chloraceton erhält man Chlor-trimethylcarbinol (TIFFENEAT, *C. r.* 134, 775; H., *C. r.* 142, 131 Anm.; 494 Anm.; *C.* 1906 II, 1551; *R.* 26, 149); daneben entsteht bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumhaloid Methyl-isopropylcarbinol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$  (HE., *C. r.* 145, 24; FOURNEAU, TIFF., *C. r.* 145, 438). Symm. Dichloraceton liefert Dichlortrimethylcarbinol  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  (HE., *C. r.* 142, 132 Anm.; *C.* 1906 II, 1179). Methylmagnesiumjodid liefert mit äquimolekularen Mengen Äthylidenaceton Dimethyl-propenyl-carbinol  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (GRAY, *Bl.* [4] 3, 378); bei Anwendung von überschüssigem Methylmagnesiumbromid wird daneben viel Methyl-isobutyl-keton erhalten (KÖHLER, *Am.* 38, 526). Aus Methylmagnesiumjodid und Allylaceton entsteht 2-Methyl-hexen-(5)-ol-(2) (HARRIES, LANGHELD, *A.* 343, 347). Methylmagnesiumjodid gibt mit Mesityloxyd 2.4-Dimethyl-penten-(2)-ol-(4) bzw. infolge Wasserabspaltung bei der Destillation 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) (GRIG., *C.* 1901 II, 624; *A. ch.* [7] 24, 478; v. FEILENBERG, *B.* 37, 3578). Mit 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) liefert Methylmagnesiumjodid 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6) (SAND, SINGER, *B.* 35, 3183; HA., WEIL, *B.* 37, 845; RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* 38, 1500; vgl. BARBIER, *C. r.* 128, 111). Mit 2-Methyl-hepten-(4)-on-(6) wird infolge Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Carbinol 2.6-Dimethyl-heptadien-(1.3) erhalten (GRIG., *C.* 1901 II, 624; *A. ch.* [7] 24, 478). Mit Phoron erhält man 2.4.6-Trimethyl-heptadien-(2.5)-ol-(4) und infolge Wasserabspaltung 2.6-Dimethyl-4-methylen-heptadien-(2.5) (v. F., *B.* 37, 3579). — Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Methyl-cyclopropyl-keton liefert Dimethyl-cyclopropyl-carbinol (ZELINSKY, *B.* 34, 2884). Analog reagiert Methylmagnesiumbromid mit Äthyl-cyclopropyl-keton (BRUYLANTS, *C.* 1909 I, 1860; *R.* 28, 224). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Cyclohexanon führt zu 1-Methyl-cyclohexanol-(1) (ZE., *B.* 34, 2880; SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 1321; *Bl.* [3] 33, 74; *A. ch.* [8] 10, 542). Analog wie Cyclohexanon reagieren: Cyclopentan-2-on (ZE., NAMJETIK, *B.* 35, 2683), Cycloheptanon (WALLACH, *A.* 345, 140), 1-Methyl-cyclohexanon-(2), 1-Methyl-cyclohexanon-(3), 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (ZE., *B.* 34, 2880; SA., MA., *C. r.* 141, 20; *A. ch.* [8] 10, 551, 555, 558), 1.1.3-Trimethyl-cyclopentan-2-on (BLANC, *C. r.* 145, 683), Menthon (Syst. No. 613) (ZE., *B.* 34, 2882; ARBUSOW, *Bl.* 40, 644; *C.* 1908 II, 1340; vgl. auch GRIGNARD, *C.* 1901 II, 624; *A. ch.* [7] 24, 483), 1-Methoxyäthyl-cyclohexen-(1)-on-(4) (WA., *A.* 362, 280), 1-Methoxyäthyl-cyclohexanon-(4) (PERKIN, *Soc.* 85, 671), Sabinaketon (Syst. No. 616) (WA., *A.* 357, 64; 362, 279), Nopinon (Syst. No. 616) (WA., *C.* 1907 II, 983; *A.* 356, 239), Isopulegon (Syst. No. 617) (RUPE, EBERT, *B.* 41, 2068; ER., *C.* 1909 I, 21), Dihydrocarvon (Syst. No. 617) (RU., EMMERICH, *B.* 41, 1400), Fenchon (Syst. No. 618) (ZE., *B.* 34, 2883; WA., WIENHAUS, *A.* 353, 219) und Campher (Syst. No. 618) (ZE., *B.* 34, 2883; WA., WI., *A.* 353, 224). Aus Methylmagnesiumhaloid und 2-Chlor-cyclohexanon-(1) erhält man 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (BOUVAULT, CHERRAU, *C. r.* 142,

1087).  $\alpha$ -Brom-campher liefert mit Methylmagnesiumjodid neben Campher wenig Dicumpherpinakon (Syst. No. 560a) (MALMGREN, *B.* 36, 2626). Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und 1-Methoxethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) führt zu p-Menthen-(2)-ol-(1) (Syst. No. 507) und  $\alpha$ -Phellandren (Syst. Nr. 457) (WA., *A.* 359, 283). Carvenon (Syst. No. 617) liefert mit Methylmagnesiumjodid einen sehr unbeständigen Alkohol, der unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{18}$  (Syst. No. 461) übergeht (RUPE, EMMERICH, *B.* 41, 1750, 1752; vgl. RU., EBERT, *B.* 41, 2068). Analog erhält man aus Pulegon (Syst. No. 617) einen isomeren Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{18}$  (Syst. No. 461) (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 624; *A. ch.* [7] 24, 483; RU., EM., *B.* 41, 1750; vgl. auch RU., EB., *B.* 41, 2068). Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(6) und Methylmagnesiumjodid erhält man 1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(6) (AUWERS, *B.* 39, 3748; AU., HESSENLAND, *B.* 41, 1791), aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) 1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-ol-(4) (in zwei diastereoisomeren Formen) bzw. (durch Wasserabspaltung und Umlagerung aus demselben entstehend) bei erneuter Behandlung des primären Reaktionsproduktes mit Methylmagnesiumjodid 4,4'-Dichlor-1-methyl-4-äthyl-benzol (AU., KEIL, *B.* 36, 1862, 1871, 3902; AU., *B.* 36, 1697; AU., H., *A.* 352, 274). Die Einw. von Methylmagnesiumbromid bzw. -jodid auf Carvon (Syst. No. 620) führt je nach den Versuchsbedingungen zu 2-Methyl-p-menthadien-[6,8(9)]-ol-(2) (Syst. No. 510) oder zu einem Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{18}$  (Syst. No. 470); daneben entsteht 2-Methyl-p-menthen-[8(9)]-on-(6) (Syst. No. 619) (RU., LICHTENHAN, *B.* 39, 1120; KLAGES, SOMMER, *B.* 39, 2307; KL., *B.* 40, 2360; RU., EM., *B.* 41, 1393; vgl. auch KOHLER, *Am.* 37, 374; RU., EB., *B.* 41, 2068). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Acetophenon führt zu Dimethyl-phenyl-carbinol und Isopropenylbenzol (GRIG., *C. r.* 130, 1323; *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 471; vgl. KL. *B.* 35, 2636); letzteres entsteht ausschließlich wenn man das aus Acetophenon und 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid erhaltene Reaktionsprodukt zunächst auf 100° erhitzt, oder wenn man trocknes Ammoniak auf die aus Acetophenon und Methylmagnesiumjodid entstandene Doppelverbindung einwirken läßt und dann wie gewöhnlich zersetzt (KL., *B.* 35, 2640, 3506). Methylmagnesiumjodid gibt mit Benzylacetat die Verbindung  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$  (Syst. No. 533) (KL., *B.* 37, 2314); analog verläuft die Reaktion mit Isobutyrylbenzol (KL., *B.* 36, 3690). Aus Methylmagnesiumhaloid und Benzalacetat erhält man je nach den Bedingungen Dimethyl-styryl-carbinol (KL., *B.* 39, 2592) oder  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\alpha,\gamma$ -butadien (GRIG., *C.* 1901 II, 625; *A. ch.* [7] 24, 486; KL., *B.* 35, 2651). Methylmagnesiumjodid liefert mit Phenyl-propionyl-acetylen das Carbinol  $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ , welches bei der Destillation in den Kohlenwasserstoff  $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CH_3$  übergeht (BRACHIN, *Bl.* [3] 35, 1177). Aus 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) und Methylmagnesiumjodid wurde ein 1-Methyl-3-phenyl-cyclopentadien (Syst. No. 478a) erhalten (BORSCHKE, MENZ, *B.* 41, 192, 207). Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumhaloid und Benzalcampher führt zu der Verbindung  $C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C=O \end{matrix}$

(Syst. No. 648) (HALLER, BAUER, *C. r.* 142, 974). Methylmagnesiumjodid liefert mit Methyl- $\alpha$ -naphthyl-keton Dimethyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol, während mit Methyl- $\beta$ -naphthyl-keton  $\beta$ -Isopropenyl-naphthalin entsteht (GRIG., *Bl.* [3] 25, 497, 498; *C.* 1901 II, 623, 625; *A. ch.* [7] 24, 472, 487). Mit Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-keton wurde der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5) \cdot CH_3$  erhalten (ACREE, *B.* 37, 2757). Benzophenon liefert mit Methylmagnesiumjodid Methyl-diphenyl-carbinol; trägt man jedoch Benzophenon in überschüssige Methylmagnesiumjodidlösung ein und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 100°, so erhält man neben dem Carbinol noch  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-äthylen (KL., *B.* 35, 2646). Analog dem Benzophenon reagiert Desoxybenzoin (KL., *B.* 35, 2648; KL., HEILMANN, *B.* 37, 1448, 1450). Benzalacetophenon liefert das Keton  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (KOHLER, *Am.* 31, 656). Fluoren (Syst. No. 654) gibt 9-Oxy-9-methyl-fluoren (JLLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* 38, 4107; DAUFRESNE, *Bl.* [4] 1, 1234).

Beispiele für die Einwirkung von Diketonen, Triketonen, Ketoaldehyden und Chinonen. Beim Erhitzen von Acetylacetone mit Methylmagnesiumjodid wird 1 Mol.-Gew. Methan entwickelt; analog verhält sich Benzoylacetone (ZEREWITINOW, *B.* 41, 2242; vgl. ZELINSKY, *B.* 35, 2139). Methylmagnesiumjodid gibt mit Diacetyl Pinakon (Bd. I, S. 487) (ZEL.), mit Acetonylacetone 2,5-Dimethyl-hexandiol-(2,5) (ZEL.), mit Diisobutyryl (auch bei Anwendung von überschüssigem Methylmagnesiumjodid) 2,3,5-Trimethyl-hexanol-(3)-on-(4) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 654). Durch Einw. von Trimethylmagnesiumbromid auf Pentantrion erhält man 2,4-Dimethyl-pentandiol-(2,4)-on-(3) (LEMAITRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 31). — Mit Oxymethylencampher (Syst. No. 668) gibt Methylmagnesiumjodid die

Verbindung  $C_6H_5 \cdot \begin{matrix} C=CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(CH_3) \cdot O \end{matrix}$  (Syst. No. 2365) (FORSTER, JUDD, *Soc.* 87, 369). Mit Campherchinon (Syst. No. 668) entsteht Dimethylcamphandiol  $C_6H_5 \cdot \begin{matrix} C(CH_3) \cdot OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(CH_3) \cdot OH \end{matrix}$  (Syst. No. 550)

(F., Soc. 87, 241). Toluchinon liefert mit Methylmagnesiumjodid geringe Mengen von Dimethylchinol  $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH} \end{array}$  (Syst. No. 741); analog dem Toluchinon reagiert p-Xylochinon (BAMBERGER, BLANGEY, B. 36, 1626). Anthrachinon gibt 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-anthrachendihydrid-(9.10) (GUYOT, STÄHLING, Bl. [3] 33, 1144); analog reagiert Phenanthrenchinon (ZINCKE, TROPP, A. 362, 248).

Beispiele für die Einwirkung der funktionellen Derivate von Aldehyden und Ketonen. Durch Behandlung von Methyl-[tetrachlor-äthyl]-äther  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (Bd. I, S. 623) mit Methylmagnesiumjodid wurde  $\alpha, \alpha$ -Dichlor- $\beta$ -methoxy-propylen  $\text{CCl}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  erhalten (VITORIA, C. 1905 I, 345; R. 24, 289, 291); analog verläuft die Reaktion mit  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  (V.). Setzt man 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumbromid zu Dichlordiisobutyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , so entsteht die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; trägt man Dichlordiisobutyläther in Methylmagnesiumbromid (2 Mol.-Gew.) ein, so erhält man die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (HENRY, C. r. 144, 310; C. 1907 II, 446; R. 26, 421). — Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Hydrobenzamid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 630) entstehen  $\alpha$ -Phenyl-äthylamin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 1704) und Bis-[ $\alpha$ -phenyl-äthyl]-amin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (BUSCH, LEEFHELM, J. pr. [2] 77, 4). — Acetoxim entwickelt bei der Behandlung mit Methylmagnesiumjodid 1 Mol.-Gew. Methan (HIBBERT, SUDBOROUGH, Soc. 85, 936), Diacetyl-dioxim 2 Mol.-Gew. Methan (ZEREWITTINOW, B. 40, 2030). Methylmagnesiumjodid liefert mit Diacetyl-monoxim-methyläther Methyl-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-ketoximmethyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$  (DIELS, TER MEER, B. 42, 1941). Die Reaktion mit Isonitrosocampher (Syst. No. 668) führt zu  $\text{C}_8\text{H}_{14}$   $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \end{array}$  (Syst. No. 740) (FORSTER, Soc. 87, 233).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyaldehyden und ihren Derivaten. Aus Methylmagnesiumjodid und AcetaldoI erhält man Pentandiol-(2.4) (FRANKE, KOHN, B. 37, 4730; M. 27, 1108). Acet-propion-aldoI  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$  liefert in analoger Weise 3-Methyl-pentandiol-(2.4); daneben erhält man öfters infolge der reduzierenden Wirkung der Alkylmagnesiumhaloide auch 2-Methyl-butandiol-(1.3) (ABELMANN, B. 42, 2501); ähnlich gibt FormisobutyraldoI  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO}$  2.2-Dimethyl-butandiol-(1.3) und geringe Mengen von 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) (F., K., M. 27, 1101), PropionaldoI  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$  3-Methyl-hexandiol-(2.4) (F., K., M. 27, 1119). — o-Methoxy-benzaldehyd liefert mit Methylmagnesiumjodid Methyl-[o-methoxy-phenyl]-carbinol; analog reagieren m-Methoxy-benzaldehyd, p-Methoxy-benzaldehyd (KLAGES, EPPELSHEIM, B. 36, 3588, 3591, 3592) und Salicylaldehyd-methoxymethyläther  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  (HÖRING, BAUM, D. R. P. 208886; C. 1909 I, 1522). Die Reaktion mit Piperonal (Syst. No. 2742) führt je nach den Versuchsbedingungen zu den Verbindungen  $\text{CH}_3(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 2695),  $\text{CH}_3(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 2673) und  $[\text{CH}_3(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{O}$  (Syst. No. 2695) (vgl. GRIGNARD, A. ch. [7] 24, 477; BÉHAL, Bl. [3] 26, 275; KLAGES, B. 36, 3595; MAMELI, G. 34 I, 358; II, 170; R. A. L. [5] 18 I, 717; PAULY, NEUKAM, B. 41, 4151; BÖTTCHER, B. 42, 255). Asarylaldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$  gibt unter gewissen Versuchsbedingungen geringe Mengen der Verbindung  $[(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{O}$  (FABINYI, SZÉKI, B. 39, 1221).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyketonen und ihren Derivaten. Die Einw. von Methylmagnesiumhaloid auf Diacetonalkohol  $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  führt zu 2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.4) (FRANKE, KOHN, B. 37, 4731; M. 28, 1001; LEMAIRE, C. 1909 I, 1982; R. 29, 72). — Aus Methylmagnesiumjodid und Benzoylcarbinol erhält man die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (TIFFENEAU, C. r. 134, 846; 137, 1261; STOEHRER, B. 39, 2297) und das Oxyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 2676) (ST.). Aus p-Methoxy-benzophenon und Methylmagnesiumjodid wurde  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[p-methoxy-phenyl]-äthylen erhalten (ST., SIMON, B. 37, 4166), aus 2.5-Dimethoxy-benzophenon das Carbinol  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (KAUFFMANN, GEOMBACH, A. 344, 58).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren. Über die Entwicklung von Methan aus Methylmagnesiumhaloiden durch Carbonsäuren s. S. 647, Z. 38 bis 41. Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Ameisensäure erhielt ZELINSKY (Z. 36, 195; Ch. Z. 28, 304) Acetaldehyd. Aus Methylmagnesiumjodid und Kaliumacetat wurde Trimethylcarbinol erhalten, analog aus Methylmagnesiumhaloid mit Isobuttersäure Dimethyl-isopropylcarbinol, mit Benzoesäure oder benzoesaurem Natrium Dimethyl-phenylcarbinol (BAYER & Co., D. R. P. 166898, 166899; C. 1906 I, 720; vgl. SALKIND, BEUBISCHWILL, B. 42, 4501). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Malonsäure werden etwa 3 Mol.-

Gew. Methan entwickelt (ZEREWITINOW, *B.* 41, 2243); Bernsteinsäure bzw. Dimethylmalonsäure liefern 2 Mol.-Gew. Methan (ZER., *B.* 40, 2030).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäure-estern. Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Orthoameisensäuretriäthylester führt zum Acetal  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$  (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 35, 1284; *B.* 37, 187). Aus Methylmagnesiumjodid und Essigsäuremethylester erhält man Trimethylcarbinol (GRIGNARD, *C. r.* 132, 338; *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 475); analog verläuft die Reaktion mit Buttersäureäthylester (MASSON, *C. r.* 132, 484; HENRY, *R.* 26, 94 Anm. 2), n-Valeriansäureäthylester (H., *C. r.* 143, 103 Anm.; MUSER, *C.* 1907 I, 1313; H., DE WAEL, *C.* 1909 I, 1854; *R.* 28, 448), Isovaleriansäureäthylester (CHONIN, *Ж.* 37, 521; 41, 328; *C.* 1905 II, 813; 1909 II, 587), n-Caprinsäureäthylester (MA.; MU.), Onanthssäureäthylester (MA.). Methylmagnesiumjodid liefert mit Acetolacetat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  Isobutylenglykol-monoacetat (KLING, *C. r.* 137, 758; *Bl.* [3] 31, 17; *A. ch.* [8] 5, 484). Aus Methylmagnesiumbromid und Mono-, Di- oder Trichloressigsäureäthylester erhält man die Carbinole  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , bzw.  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , bzw.  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (H., *C. r.* 142, 131 Anm., 494 Anm.; *C.* 1906 II, 1179, 1551; *R.* 26, 149). Methylmagnesiumbromid gibt mit  $\alpha$ -Chlor-isobuttersäureäthylester Pentamethyläthylalkohol (H., *C.* 1906 II, 227; 1907 II, 446; *C. r.* 142, 1023; 144, 312; *R.* 26, 84, 433). Mit  $\beta$ -Chlor-isovaleriansäureäthylester wurde infolge Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Carbinol  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  4-Chlor-2,4-dimethyl-penten-(1) erhalten (LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 51). Methylmagnesiumjodid liefert mit Methacrylsäureäthylester bei 0° nach Zers. des Reaktionsproduktes durch Wasser (ohne Säurezusatz) Dimethyl-isopropenyl-carbinol, Diisopropenyl- und 3-Methyl-pentanon-(2); mit  $\beta$ - $\beta$ -Dimethylacrylsäureäthylester entstehen unter denselben Bedingungen 2,4-Dimethyl-penten-(2)-ol-(4), 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,3) und ein gesättigtes Keton [2,2-Dimethyl-pentanon-(4)?] (BLAISE, COUETOT, *C. r.* 140, 370; COUETOT, *Bl.* [3] 35, 978, 984). Mit Allylsäureäthylester wurde das Carbinol  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  erhalten (PERKIN, PICKLES, *Soc.* 87, 657). Methylmagnesiumhaloid gibt mit Cyclopropancarbonsäureäthylester Dimethyl-cyclopropyl-carbinol (ALEKSEJEW, *Ж.* 37, 419; *C.* 1905 II, 403; BRUYLIANTS, *C.* 1909 I, 1859; *R.* 28, 192); analog verläuft die Reaktion mit den Äthylestern der Cyclohexancarbonsäure (HELL, SCHAAL, *B.* 40, 4165; MATSUBARA, PERKIN, *Soc.* 87, 668), der Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (MA., PE., *Soc.* 87, 662) und mit Campholensäuremethylester (Syst. No. 894) (BÉHAL, *Bl.* [3] 31, 461). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Benzoesäuremethylester (GRIGNARD, *A. ch.* [7] 24, 476) oder Benzoesäureäthylester (MA., PE., *Soc.* 87, 671) entsteht Dimethyl-phenyl-carbinol (Gr.; MA., PE.), welches beim Erwärmen mit einem weiteren Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid Isopropenylbenzol liefert (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] 10, 155, 158); wendet man  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. überschüssiges Methylmagnesiumjodid an (also auf 1 Mol.-Gew. Ester  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgI}$ ), so erhält man einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2$  (Syst. 480) und einen Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 480) (Ti.). Phenylessigester liefert mit Methylmagnesiumjodid Dimethyl-benzyl-carbinol (KLAGES, *B.* 37, 1723). Läßt man Zimtsäuremethylester auf überschüssiges Methylmagnesiumjodid einwirken, so erhält man Dimethyl-styryl-carbinol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  und geringe Mengen Bis-[dimethyl-styryl-carbin]-äther(?); setzt man langsam die Methylmagnesiumjodidlösung unter Kühlung zu einer Lösung von Zimtsäuremethylester hinzu, so wird neben diesen Verbindungen auch Benzalacetone gebildet (KOHLER, HERITAGE, *Am.* 33, 28). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf  $\alpha$ -Phenyl-cinnamalessigsäure-methylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  führt infolge Wasserabspaltung aus primär gebildetem Carbinol zu der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$  (REIMER, REYNOLDS, *Am.* 40, 442). — Aus Methylmagnesiumjodid und Oxalsäurediäthylester erhält man Pinakon (VALEUR, *C. r.* 132, 834); mit überschüssigem Oxalester entstehen geringe Mengen Diaethyl (GATTERMANN, MAFFEZZOLI, *B.* 36, 4153). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Malonsäurediäthylester wird 1 Mol.-Gew. Methan entwickelt (ZEREWITINOW, *B.* 41, 2243; vgl. V.; MEUNIER, *C. r.* 137, 716; *Bl.* [3] 29, 1177). Methylmagnesiumbromid liefert mit Dichlormalonsäurediäthylester eine chlorhaltige Verbindung vom  $K_{p_{788}}$ : 215–216° (LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 81). Aus Methylmagnesiumjodid und Bernsteinsäurediäthylester erhält man 2,5-Dimethyl-hexandiol-(2,5) (POGORZELSKI, *Ж.* 35, 882; *C.* 1904 I, 578; HARRIES, WEIL, *A.* 343, 364). Die Reaktion mit Dimethylmalonsäurediäthylester führt zu Tetramethylhydracrylsäureäthylester und zu 2,3,3,4-Tetramethyl-pentandiol-(2,4) (SLAWJANOW, *Ж.* 39, 145; *C.* 1907 II, 134). Methylmagnesiumjodid liefert mit Phthalsäurediäthylester 1,1-Dimethyl-3-methylen-phthalan  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{O}$  (Syst. No. 2367) (SHIBATA, *Soc.* 95, 1452). Aus Methylmagnesiumjodid und Benzalmalonsäurediäthylester erhält man [ $\alpha$ -Phenyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  (KOHLER, *Am.*

34, 145); analog liefert Cinnamal-malonsäuredimethylester [ $\alpha$ -Styryl-äthyl]-malonsäuredimethylester  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$  (REIMER, *Am.* 38, 233).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäureanhydriden, Carbonsäurechloriden, Carbonsäureamiden und Carbonsäurenitrilen. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Essigsäureanhydrid führt zu Trimethylcarbinol; mit Benzoesäureanhydrid entsteht Dimethyl-phenyl-carbinol (TRISSER, GRIGNARD, *C. r.* 132, 685). — Die Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit Acetylchlorid ergibt Trimethyl-carbinol; analog entsteht mit Benzoylchlorid Dimethyl-phenyl-carbinol (T., G.). Aus 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumbromid und 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid erhält man neben Chlor-trimethylcarbinol Methyl-isopropyl-carbinol  $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (HENRY, *C. r.* 145, 24). Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Äthoxalylchlorid  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot Cl$  führt zum  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure-äthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  bzw. dessen Oxalesterderivat  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (G., *Bl.* [3] 29, 949). — Methylmagnesiumjodid wird von primären und sekundären Carbonsäureamiden unter Entwicklung von Methan und Bildung von Verbindungen des Typus  $R \cdot CO \cdot NH \cdot MgI$  bzw.  $R \cdot CO \cdot N(MgI)_2$  bzw.  $R \cdot CO \cdot N(R')MgI$  zersetzt; dies Verhalten kann zur gasvolumetrischen Bestimmung der Carbonsäureamide dienen (ZEREWITINOW, *B.* 41, 2237). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Butyramid mit mehr als 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid erhält man hauptsächlich Methyl-propyl-keton; analog gibt Benzamid Acetophenon (BÉIS, *C. r.* 137, 575). Zur Einw. von Alkylmagnesiumhaloid auf Säureamide vgl. auch v. BRAUN, *C.* 1904 I, 867. — Aus Methylmagnesiumbromid und Cyclopropan-carbonsäurenitril entsteht Methyl-cyclopropyl-keton (BRUYLANTS, *C.* 1909 I, 1859; *R.* 28, 186); analog verläuft die Reaktion von Methylmagnesiumhaloid mit  $\beta$ -Campholensäurenitril (Syst. No. 894) (BÉHAL, *Bl.* [3] 31, 464), Zimtsäurenitril (KÖHLER, *Am.* 35, 403) und  $\alpha, \beta$ -Diphenyl-n-valeronitril (Syst. No. 952) (K., *Am.* 35, 399).  $\alpha$ -Cyan-zimtsäure-äthylester liefert mit Methylmagnesiumjodid  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (K., REIMER, *Am.* 33, 351).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-carbonsäuren und ihren Derivaten. Die Einw. von gasförmigem Kohlendioxyd auf Methylmagnesiumjodid führt zur Essigsäure (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 622; *A. ch.* [7] 24, 454; HOUBEN, KESSELKAUF, *B.* 35, 2521). Läßt man 1 Mol.-Gew. festes Kohlendioxyd auf 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid einwirken, so erhält man Trimethylcarbinol (FERRARIO, FAGETTI, *G.* 38 II, 632; vgl. G., *Bl.* [3] 31, 751). Die Reaktion von 1 Mol.-Gew. Phosgen mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid ergibt Trimethylcarbinol (G., *C. r.* 136, 816). Schwefelkohlenstoff liefert mit Methylmagnesiumjodid Dithioessigsäure (H., POHL, *B.* 40, 1304). Aus Äthoxyessigsäureäthylester und 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid entsteht  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -äthoxy- $\beta$ -methyl-propan  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$  (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 90; *Bl.* [3] 31, 302; So., *A. ch.* [8] 9, 524). — Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Salicylsäuremethylester erhält man 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol (B., TIEFFENEAU, *Bl.* [4] 3, 315).  $o$ -Methoxybenzoesäure-methylester liefert bei gemäßiger Behandlung mit 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid Dimethyl-[ $o$ -methoxy-phenyl]-carbinol, beim Kochen mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid 2-Methoxy-1-isopropenyl-benzol; analog reagiert  $m$ -Methoxybenzoesäure-äthylester; aus  $p$ -Methoxybenzoesäureester wurde beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol und sein Dimeres  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3$

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$  (?) (Syst. No. 534), beim Kochen mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auch der Äther  $[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2]_2O$  (Syst. No. 557) erhalten (B., T., *C. r.* 132, 561; 139, 140; *Bl.* [4] 3, 315, 316, 317). — Methoxyacetonitril liefert mit Methylmagnesiumjodid Methoxyaceton (GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 318); analog reagieren andere Alkyloxyacetonitrile und  $\alpha$ -Alkyloxy-propionitrile (B., S., *C. r.* 138, 91; S., *A. ch.* [8] 9, 515; *Bl.* [4] 1, 385; G.). Bei der Reaktion zwischen  $\beta$ -Oxy-isovaleriansäure-nitril und Methylmagnesiumbromid wurden Diacetonalkohol  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  und Mesityloxyd erhalten (LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 69).

Beispiele für die Einwirkung von Oxocarbonsäuren und ihren Derivaten. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Mucochlorsäure führt zu dem Lacton  $\begin{matrix} ClC \cdot CO > O \\ | \\ ClC \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$  (Syst. No. 2460); analog verläuft die Reaktion mit Muco-bromsäure (SIMONIS, MARBEN, MERMOD, *B.* 38, 3983). Aus Phthalaldehydsäure und Methylmagnesiumjodid entsteht Methylphthalid  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO > O \\ | \\ CH \cdot CH_3 \end{matrix}$  (Syst. No. 2463), analog reagieren Opionsäure (Syst. No. 1432) und Bromopionsäure (S., MA., ME.; ME., S., *B.* 41, 984). — Die Reaktion von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäureisomylester mit 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid liefert  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäureisomylester (GRIGNARD, *C. r.* 135, 627; *A. ch.* [7] 27, 553). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester wird 1 Mol.-Gew. Methan entwickelt,

während man nach dem Zersetzen mit Wasser den Acetessigester teils frei, teils als Magnesiumverbindung wiedererhält (G., C. r. 134, 849; A. ch. [7] 27, 564; HIBBERT, SUDBOROUGH, Soc. 85, 936; ZEREWITINOW, B. 41, 2243).  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäure-äthylester reagiert mit 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid unter Bildung von  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl-pentan- $\gamma$ -carbon-säure-äthylester  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesium-jodid unter Bildung von 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pentandiol-(2.4)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , wobei in beiden Fällen viel  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäure-äthylester zurückerhalten wird (G., C. r. 134, 850; A. ch. [7] 27, 566).  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-acetessigsäure-äthylester gibt Tetramethylhydracrylsäureäthylester und 2.3.3.4-Tetramethyl-pentandiol-(2.4) (SLAWJANOW, ZH. 39, 146; C. 1907 II, 134);  $\alpha,\alpha$ -Diäthyl-acetessigsäure-methylester blieb nach GRIGNARD (C. r. 134, 850; A. ch. [7] 27, 568; vgl. dazu SL., ZH. 39, 144) bei der Einw. von Methylmagne-siumjodid teils unverändert, teils wurde er gespalten unter Bildung von Methylhydracrylsäure-methylester, während unter gewissen Bedingungen das Auftreten eines ungesättigten Kohlen-wasserstoffes  $[\text{C}_6\text{H}_{10}]$  (?) beobachtet wurde. Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumhaloid und Lävulinsäureäthylester führt je nach den Versuchsbedingungen zu Isocapro lacton

$(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$  (Syst. No. 2459) (JONES, TATTERSALL, Soc. 85, 1691) oder zu 2.5-Di-methyl-hexandiol-(2.5) (HENRY, C. r. 143, 496). Durch Eintragen von  $\alpha$ -Äthyliden-acetessig-ester in die Methylmagnesiumjodid-Lösung wird  $\alpha$ -Isopropyl-acetessigester gebildet (nach-gewiesen durch Verseifung zu Methyl-isobutylketon); trägt man dagegen Methylmagnesium-jodid in den  $\alpha$ -Äthyliden-acetessigester ein, so entstehen in der Hauptsache hochmolekulare Produkte (G., C. r. 134, 851; A. ch. [7] 27, 571). Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid 3-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester, Dihydrocarvestrenol  $\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (Syst. No. 507), trans-

Tetrahydrocarvestrendiol  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (Syst. No. 549) und dessen An-  
 $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$

hydrid (m-Cineol)  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (Syst. No. 2363) (PERKIN, TATTERSALL, Soc. 91, 483).

Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid ent-stehen 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester, 1-Methoäthylol-cyclohexanon-(4)  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , 1-Methoäthenyl-cyclohexanon-(4)  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$   
 $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$

und Terpin  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (P., Soc. 85, 660; KAY, P., Soc. 91, 372). Di-  
 $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$

methylcyclopentanonesigsäureäthylester  $\text{CH}_2\text{---}\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  liefert mit Methyl-

magnesiumjodid den Ester  $\text{CH}_2\text{---}\text{CH}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}$  (nachgewiesen durch Verseifung  
 $\text{CH}_2\text{---}\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ )

zu dem Lacton  $\text{CH}_2\text{---}\text{CH}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  und das Glykol  $\text{CH}_2\text{---}\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$

(BLANC, C. r. 146, 79). Benzoylameisensäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  liefert mit Methylmagnesiumjodid Methyl-phenyl-glykolsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (G., C. r. 135, 628; A. ch. [7] 27, 556). Unterwirft man den Benzoylameisensäure-1-menthyl-ester der Einw. des Methylmagnesiumjodids, so erhält man nach Verseifung des Reaktions-produktes ein Gemisch ungleicher Mengen von d- und l-Methyl-phenyl-glykolsäure (Mc KENZIE, Soc. 85, 1259; 89, 365). Die Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Mesoxal-säurediäthylester führt zu symm. Dioxy-tetramethyl-aceton  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (HENRY, C. r. 144, 1200; LEMAIRE, C. 1909 I, 1982; R. 29, 27). Aus Methylmagnesium-jodid und Acetylbernsteinsäurediäthylester erhält man Terebinsäure-äthylester  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\text{---}\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (SIMONSEN, Soc. 91, 185; vgl. GRIGNARD, A. ch. [7] 27, 573).

$\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$   
 Analog verläuft die Reaktion mit  $\beta$ -Acetyl-glutarsäurediäthylester und mit  $\beta$ -Acetyl-adipin-säurediäthylester (SI.). Aus Methylmagnesiumjodid und  $\alpha$ -Cyan-campher wurde das Imid des  $\alpha$ -Acetyl-camphers  $\text{C}_9\text{H}_{14}$   $\text{CH}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{CH}_2$  erhalten (FORSTER, JUDD, Soc. 87, 368).  
 $\text{CO}$

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Oxy-aminen, Oxo-aminen, Aminocarbon-säuren, Hydrazinen und den funktionellen Derivaten dieser

Verbindungen. Methylmagnesiumjodid wird durch primäre und sekundäre Amine unter Entwicklung von Methan und Bildung von Verbindungen des Typus  $R \cdot NH \cdot MgI$  bzw.  $R \cdot N(MgI)_2$  bzw.  $(R)(R')N \cdot MgI$  zersetzt; es reagiert mit tertiären Aminen nicht; hierauf läßt sich eine gasvolumetrische Bestimmung der Amine gründen (SUDBOROUGH, HIBBERT, *Soc.* 95, 477; vgl. MEUNIER, *C. r.* 136, 758; *Bl.* [3] 29, 315; ZEREWITTNOW, *B.* 41, 2237). Über die Bildung von (wenig reaktionsfähigen) Doppelverbindungen von  $CH_3MgI$  mit  $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgI$  bei Einw. von Anilin auf überschüssiges  $CH_3 \cdot MgI$  vgl.: HOUBEN, *B.* 38, 3017; HOU., SCHOTTMÜLLER, *B.* 42, 3731. — Die Reaktion von Methylmagnesiumhaloid mit Benzal-methylamin  $CH_3 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 630) führt zu  $\alpha$ -Methylamino- $\alpha$ -phenyl-äthan  $CH_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 1704) (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] 77, 22); analog verläuft die Reaktion mit Benzal-äthylamin (BUSCH, L.), mit Benzalanilin (BUSCH, *B.* 37, 2691), mit [o-Methoxy-benzal]-anilin und analogen Verbindungen (ANSELMINO, *B.* 40, 3469). — Die Einw. von Phenylisocyanat auf Alkylmagnesiumjodide führt zu Aniliden  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot Alk$  (BLAISE, *C. r.* 132, 40). Aus Methylmagnesiumjodid und Senfölen  $R \cdot N : CS$  erhält man N-substituierte Thioacetamide  $R \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$  (F. SACHS, LOEY, *B.* 36, 585; 37, 874). — Aus Methylmagnesiumjodid und Carbodiphenylimid  $C_6H_5 \cdot N : C : N \cdot C_6H_5$  entsteht Diphenylacetamidin  $C_6H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$  (BUSCH, HOBIN, *B.* 40, 4297). — Aus 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid und 1–2 Mol.-Gew. p-Dimethylamino-benzaldehyd erhält man Methyl-[p-dimethylamino-phenyl]-carbinol  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ ; wendet man 4 Mol.-Gew. Methylmagnesiumumhaloid auf 1 Mol.-Gew. Aldehyd an und erhitzt das Reaktionsprodukt, bevor man es mit verd. Schwefelsäure zersetzt, auf  $110^\circ$ , so erhält man p-Dimethylamino-isopropylbenzol  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$  (F. SACHS, L. SACHS, *B.* 38, 512, 520; F. S., WEIGERT, *B.* 40, 4356, 4361); in analoger Weise erhält man mit p-Diäthylamino-benzaldehyd p-Diäthylamino-isopropylbenzol (F. SACHS, MICHAELIS, *B.* 39, 2166). Aus Dimethylamino-aceton und Methylmagnesiumumhaloid entsteht Dimethyl-dimethylaminomethyl-carbinol (RIEDEL, D. R. P. 169819; *C.* 1906 I, 1586). Die Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit Diacetanamin  $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  führt zu 4-Amino-2,4-dimethyl-pentanol-(2)  $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$  (KOH, *M.* 28, 1049). Aus o-Amino-benzophenon und Methylmagnesiumjodid wurde Methyl-phenyl-[o-amino-phenyl]-carbinol gewonnen (STOERMER, FINCKE, *B.* 42, 3119); analog entsteht mit p-Dimethylamino-benzophenon das Carbinol  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ , welches beim Erhitzen in  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_5$  übergeht (FRECHT, *B.* 40, 3902; vgl. BUSIGNIES, *C. r.* 149, 349), und mit MICHLERS Keton das Carbinol  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$  (FRECHT, *B.* 40, 3902) bzw. daraus das  $\alpha, \alpha$ -Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen (FREUND, MAYER, *B.* 39, 1117; BUSIG., *C. r.* 149, 349). — Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Amino-essigsäureäthylester führt zu 1-Amino-2-methyl-propanol-(2)  $H_2N \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ ; analog verläuft die Reaktion mit Alaninäthylester (KRASSUSKI, *C. r.* 146, 237; *ZE.* 40, 163, 171; *C.* 1908 II, 580).

Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzal-phenylhydrazin: BUSCH, RINCK, *B.* 38, 1762.

Beispiele für die Einwirkung von organischen Siliciumverbindungen. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Äthyl-propyl-phenyl-siliciumchlorid führt zu Methyl-äthyl-propyl-phenyl-monosilan  $Si(CH_3)(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_7)$  (KIPPING, *Soc.* 91, 221); analog verläuft die Reaktion mit Äthyl-propyl-benzyl-siliciumchlorid (K., *Soc.* 91, 719, 729).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff. Die Reaktion von Methylmagnesiumbromid mit asymm. Dimethyläthylenoxyd  $(CH_3)_2C \text{---} CH_2$  (Syst. No. 2362) führt (infolge von Isomeri-



sation des Oxyds zu Isobutyraldehyd) zum Methyl-isopropyl-carbinol (HENRY, *C. r.* 145, 21); aus symm. Dimethyläthylenoxyd wurde Dimethyl-äthyl-carbinol erhalten (H., *C. r.* 145, 407), aus Trimethyläthylenoxyd Dimethyl-isopropyl-carbinol und Spuren von Pinalkalkohol (H., *C. r.* 144, 311; *C.* 1907 II, 445; *R.* 26, 420, 432), aus Tetramethyläthylenoxyd Pentamethyläthylalkohol (H., *C.* 1907 II, 447; *R.* 26, 437), aus Phenyläthylenoxyd (Syst. No. 2366) Methyl-benzyl-carbinol (TIFFENEAU, FOURNEAU, *C. r.* 146, 699). Aus Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) und Methylmagnesiumjodid wurde 3-Chlor-1-jod-propanol-(2) erhalten (KLING, *C. r.* 137, 756; *Bl.* [3] 31, 14; vgl. FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 1, 1228). — Butyrolacton (Syst. No. 2459) gibt mit Methylmagnesiumjodid 2-Methyl-pentandiol-(2,5) (HENRY, *C. r.* 143, 1221). Die Reaktion zwischen Methyl-magnesiumbromid und Phthalid  $C_6H_4 \text{---} \frac{CH_2}{CO} > O$  (Syst. No. 2463), führt zum Dimethyl-[o-oxymethyl-phenyl]-carbinol  $C_6H_4(CH_2 \cdot OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$  bzw. dessen Anhydrid, dem Dimethylphthalan (Syst. No. 2366) (LUDWIG, *B.* 40, 3060). Läßt man zu der Methylmagnesiumjodidlösung eine Lösung von

Cumarin (Syst. No. 2464) in Äther (ca. 1 Mol.-Gew. auf 2 Mol.-Gew.  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgI}$ ) unter Kühlung zutropfen, so erhält man Dimethylchromen  $\text{C}_8\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 2367) (HOUBEN, B. 37, 494); setzt man die Methylmagnesiumjodidlösung tropfenweise zu einer erwärmten Lösung von Cumarin in Benzol (1 Mol.-Gew. Cumarin auf  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgI}$ ), so entsteht wahrscheinlich 2-Methyl-phenopyrylium-jodid  $\text{C}_8\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}:\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}(\text{I}) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 2385) (DECKER, v. FELENBERG, A. 356, 295, 300). — Aus Phthalsäureanhydrid und Methylmagnesiumjodid wurde Dimethylphthalid  $\text{C}_8\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 2463) erhalten (BAUER, B. 37,

735); ähnlich verläuft die Reaktion mit Tetrachlorphthalsäureanhydrid (B., Ar. 247, 224), Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) (KOMPPA, B. 41, 1041; vgl. HOUBEN, HAHN, B. 41, 1580, 1582) und dem Anhydrid der Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3) (K., HINTIKKA, B. 42, 899).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff (auch solchen, die außer N cyclisch gebundenen O oder S enthalten). Die ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid liefert mit Pyridin die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgI} + \text{O}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (s. bei Pyridin, Syst. No. 3051), mit Chinolin entsteht die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgI} + \text{O}(\text{C}_8\text{H}_6)_2 + 2\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$  (s. bei Chinolin, Syst. No. 3077) (ODDO, R. A. L. [5] 13 II, 101, 105; G. 34 II, 422, 427). Die Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit Chinolin-jodmethylat führt zu 1.2-Dimethyl-chinolin-dihydrid-(1.2) (FREUND, B. 37, 4672; FR., RICHARD, B. 42, 1102); analog verläuft die Reaktion mit Isochinolin-jodmethylat (FR., BODE, B. 42, 1758) und mit Chinaldin-jodmethylat (FR., RI., B. 42, 1102). Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 2.3.3-Trimethyl-indolenin (Syst. No. 3072): PLANCHER, RAVENNA, R. A. L. [5] 15 II, 558. Additionelle Verbindungen aus Methylmagnesiumjodid und Acridinen: SENIER, AUSTIN, CLARKE, Soc. 87, 1469. Acridin-jodmethylat liefert mit Methylmagnesiumjodid 9.10-Dimethyl-acridin-dihydrid-(9.10) (FR., BODE, B. 42, 1756). — Dicarbonsäureimide (Succinimid, Phthalimid) reagieren mit 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid unter Entwicklung von 1 Mol.-Gew. Methan und Bildung von Verbindungen des Typus  $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{MgI}$ ;

dies kann zur gasvolumetrischen Bestimmung solcher Imide dienen (ZEREWITINOW, B. 41, 2238). Aus N-Äthyl-phthalimid und Methylmagnesiumbromid entsteht die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 3239) (SACHS, LUDWIG, B. 37, 387); analog reagiert

N-Phenyl-phthalimid (BÉIS, C. r. 143, 430). — Picolinsäureäthylester (Syst. No. 3249) gibt mit Methylmagnesiumjodid Dimethyl- $\alpha$ -pyridyl-carbinol (SOBECKI, B. 41, 4103). — N-Phenyl-phenanthrophenazoniumbromid (Flavindulinumbromid) (Syst. No. 3493) liefert C-Methyl-N-phenyl-phenanthrophenazin-dihydrid (Syst. No. 3492) (FR., RI., B. 42, 1116). — Bei der Einw.

von Methylmagnesiumjodid auf Vinylidenoxanilid  $\text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \begin{smallmatrix} \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 3588)

entsteht Diacetyl (TSCHUGAJEW, B. 40, 186). — Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Indigo (Syst. No. 3599): SACHS, KANTOROWICZ, B. 42, 1565. — Methylmagnesiumjodid liefert

mit Benzonitriloxyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4195) Acetophenonoxim, Acetophenon und

geringe Mengen Benzonitril (WIELAND, B. 40, 1672). Aus Methylmagnesiumbromid und N-Methyl-saccharin (Syst. No. 4277) erhält man Dimethylphenylcarbinol-o-sulfonsäuremethylamid  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{O}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (Syst. No. 1552); analog verläuft die Reaktion mit N-Äthyl-saccharin (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, B. 37, 3254, 3264). — Kotarnin (Syst. No. 4426) liefert mit Methylmagnesiumjodid  $\alpha$ -Methyl-hydrokotarnin (Syst. No. 4425) (FREUND, B. 36, 4258; 37, 3334; FR., REITZ, B. 39, 2219); analog reagiert Berberin (Syst. No. 4447) (FR., B. 37, 3336; FR., BECK, B. 37, 4673; MERCK, D. R. P. 179212; C. 1907 I, 435).

Individuelles Methylmagnesiumjodid  $\text{CH}_3\text{IMg} = \text{CH}_3 \cdot \text{MgI}$ . B. Aus Methyljodid und Magnesium in Benzol bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin (TSCHELINZEW, B. 37, 4538; Ch. Z. 30, 379; vgl. SPENCER, CREWSDON, Soc. 93, 1824). — Weiße Masse. Löslich in Äther, daraus in „individuellem“ Zustand nicht regenerierbar.

Verbindung von Methylmagnesiumjodid mit Diäthyläther. S. darüber GRIGNARD, A. ch. [7] 24, 441; vgl. BLAISE, C. r. 132, 840; BÄYER, VILLIGER, B. 35, 1202; TSCHELINZEW, B. 36, 3664; 39, 773.

Verbindung von Methylmagnesiumjodid mit Diisoamyläther  $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{OIMg} = \text{CH}_3 \cdot \text{MgI} + (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$ . B. Durch Einw. von Methyljodid auf Magnesium in Diisoamyläther bei Gegenwart von etwas Jod (ZEREWITINOW, B. 41, 2244). — Krystalle. An der Luft unbeständig.



**2. Äthylmagnesiumhydroxyd**  $C_2H_5OMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$  bzw. seine Salze  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$ . *Darstellung* von Äthylmagnesiumhaloid-Lösungen analog der Darst. von Methylmagnesiumhaloid-Lösungen (S. 646).

*Chemisches Verhalten.* Vgl. Vorbemerkung bei dem entsprechenden Abschnitt für die Methyl-Reihe, S. 646.

Beispiele für die Einw. anorganischer Reagenzien. Die ätherische, mit Toluol versetzte Lösung von Äthylmagnesiumbromid erlangt, mit trockenem Sauerstoff bei niedriger Temperatur behandelt, die Fähigkeit, aus einer schwach essigsauren KI-Lösung Jod frei zu machen (WUYTS, *C. r.* 148, 930). — Die äther. Lösung von Äthylmagnesiumhaloid wird durch Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Entwicklung von Äthan zersetzt (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* 132, 835; G., *A. ch.* [7] 24, 441); ebenso erfolgt beim Einleiten von Ammoniak (MEUNIER, *C. r.* 136, 758; *Bl.* [3] 29, 314) oder beim Eintragen von trockenem Salmiak (HOUBEN, *B.* 38, 3019) Äthan-Entwicklung. — Äthylmagnesiumjodid liefert mit Schwefel in Äther eine Masse, bei deren Zers. durch Wasser und Salzsäure Äthylmercaptan und Diäthyldisulfid erhalten werden (WUYTS, COSYNS, *Bl.* [3] 29, 689). Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die äther. Lösung von Äthylmagnesiumhaloiden entsteht unter starker Wärmeentwicklung äthansulfinsaures Magnesium (ROSENHEIM, SINGER, *B.* 37, 2152). Auch die Einw. von Sulfurylchlorid auf Äthylmagnesiumjodid führt zur Bildung von Äthansulfinsäure (B. ODDO, *R. A. L.* [5] 14 I, 174). — Bei der Reaktion zwischen Stickstoffdioxyd und Äthylmagnesiumjodid entsteht  $\beta, \beta$ -Diäthyl-hydroxylamin (WIELAND, *B.* 36, 2316). — Überschüssige Äthylmagnesiumbromidlösung gibt mit Phosphortribromid Triäthylphosphin (HIBBERT, *B.* 39, 161). Einw. von überschüssigem Phosphortrichlorid auf Äthylmagnesiumhaloid: AUGER, BILLY, *C. r.* 139, 598. Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumhaloid und Phosphoroxychlorid führt zu Triäthylphosphinoxid (PICKARD, KENYON, *Soc.* 89, 264). Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit überschüssigem Arsen-trichlorid und Antimontrichlorid: AU., *Bl.*, *C. r.* 139, 599. Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Antimonpentachlorid entsteht (neben anderen Produkten) Triäthylstibindichlorid (PFEIFFER, SCHNURMANN, *B.* 37, 320). — Äthylmagnesiumbromid gibt mit Siliciumtetrachlorid ein Gemisch von Äthylsiliciumtrichlorid, Diäthylsiliciumdichlorid, Triäthylsiliciumchlorid, Siliciumtetraäthyl und nicht flüchtigen Produkten (KIPPING, *Soc.* 91, 214; MARTIN, K., *Soc.* 95, 305). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Zinntetrabromid Zinntetraäthyl neben Triäthylzinnbromid (PFEIFFER, SCHNURMANN, *B.* 37, 320). Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Bleichlorid führt zu Bleitetraäthyl (PFEIFFER, TRUSKIER, *B.* 37, 1127). Aus Äthylmagnesiumchlorid und Thalliumtrichlorid entsteht Diäthylthalliumchlorid (MEYER, BERTHEIM, *B.* 37, 2057). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Goldbromid führt zu Diäthylgoldbromid (POPE, GIBSON, *Soc.* 91, 2063). — Einw. von Kohlendioxyd s. S. 652.

Beispiele für die Einwirkung von Kohlenwasserstoffen, ihren Halogen-, Nitro- und Azido-Substitutionsprodukten. Äthylmagnesiumbromid liefert beim Leiten von Acetylen durch die äther. Lösung Acetylendimagnesiumbromid  $BrMgC \cdot CMgBr$  (Bd. I, S. 242) neben Äthan (JOZITSCH, *Ze.* 34, 242; *Bl.* [3] 30, 210; GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 335); mit Pentylacetylen  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C \cdot CH$  entsteht Onanthylidenmagnesiumbromid (vgl. Bd. I, S. 257, Zeile 2–5 v. o.) und Äthan, mit Phenylacetylen Phenylacetylenmagnesiumbromid und Äthan (J., *Ze.* 34, 101; *Bl.* [3] 28, 922). — Bei der Behandlung von Äthylmagnesiumjodid mit Triphenylchlormethan bilden sich 1.1.1-Triphenyl-propan, Triphenylmethan und Äthylen (GOMBERG, CONE, *B.* 39, 1466, 2961). — Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Nitroäthan führt zu  $\beta, \beta$ -Diäthyl-hydroxylamin ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>N·OH und  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -sek.-butyl-hydroxylamin  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$  (BEWARD, *B.* 40, 3080; *Ze.* 39, 969; *C.* 1908 I, 115); analog liefert 1-Nitro-propan  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -propyl-hydroxylamin und  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -diäthyl-carbin-hydroxylamin ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>CH·N(OH)·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (B., *B.* 40, 3077; *Ze.* 39, 966; *C.* 1908 I, 115). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und Nitrobenzol führt zu Äthylanilin (B. ODDO, *R. A. L.* [5] 13 II, 221; *G.* 34 II, 437). — Aus Äthylmagnesiumjodid und Diazobenzolimid  $C_6H_5 \cdot N_2$  (Syst. No. 465) erhält man Äthyl-phenyl-triazen  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH : N : N \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2228) (DIMROTH, *B.* 38, 680).

Beispiele für die Einwirkung von Alkoholen und Alkylestern anorganischer Säuren. Äthylmagnesiumhaloid gibt bei der Einw. von Alkoholen R·OH Äthan und kristallisierte Verbindungen R·O·MgHlg, welche mit Wasser die entsprechenden Alkohole zurückbilden (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* 132, 836), mit Essigsäure-anhydrid (bzw. -chlorid) deren Acetate liefern (HOUBEN, D. R. P. 162863; *C.* 1905 II, 1060; *B.* 39, 1737). — Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  erfolgt Bildung von Acetol  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$  (G., *C. r.* 141,

45; A. ch. [8] 10, 37; vgl. G., D. R. P. 164883; C. 1905 II, 1751). — Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Isoamylnitrit erhält man  $\beta,\beta$ -Diäthyl-hydroxylamin (MOUREU, C. r. 132, 838). Äthylmagnesiumhaloid gibt mit Borsäuretrimethylester „Äthylborsäuredimethylester“  $C_2H_5 \cdot B(O \cdot CH_3)_2$ , welcher schon bei der Zers. des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser zu „Äthylborsäure“ verseift wird (KHOTINSKY, MELAMED, B. 42, 3095).

Beispiele für die Einwirkung von Aldehyden. Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und polymerem Formaldehyd (Bd. I, S. 566) führt zu Propylalkohol (GRI-GNARD, TISSIERE, C. r. 134, 108). Mit Methyl-äthyl-acetaldehyd erhält man Äthyl-sek.-butyl-carbinol (FOURNEAU, TIFFENEAU, C. r. 145, 437); Onanthol gibt Äthyl-n-hexyl-carbinol  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , daneben entsteht auch prim. Heptylalkohol (HENRY, C. 1905 I, 1081; R. 24, 193; GÉRARD, C. 1907 I, 1398; BAGARD, Bl. [4] 1, 359). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Chloral wird Äthylen entwickelt, und man erhält nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis  $\beta,\beta$ -Trichlor-äthylalkohol  $CCl_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  und Trichlor-methyl-äthyl-carbinol (?) (JOZITSCH, Z. 36, 444). Die Reaktion von Äthylmagnesiumhaloid mit Acrolein führt zu Vinyl-äthyl-carbinol (KÖHLER, Am. 38, 525); analog verläuft die Reaktion mit Crotonaldehyd (REIF, B. 39, 1603; 41, 2739), Tiglinaldehyd (ABELMANN, B. 40, 4590) und Citronellal (Gr., C. 1901 II, 623; A. ch. [7] 24, 466). — Durch Einw. von Äthylmagnesiumhaloid auf Benzaldehyd erhält man Äthyl-phenyl-carbinol (Gr., C. 1901 II, 623; A. ch. [7] 24, 466; KLÄGES, B. 36, 621; SCHORIGIN, B. 41, 2721); man kann statt der Äther. auch eine bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin bereitete benzolische Lösung von Äthylmagnesiumjodid verwenden (TSCHELINZEW, B. 37, 4539). Phenylpropionaldehyd liefert mit Äthylmagnesiumbromid  $1^3$ -Oxy-1-[-pentin-(1<sup>3</sup>)-yl]-benzol  $C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$  (BRACHIN, Bl. [3] 35, 1172; KL., B. 39, 2595). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und o-Phthalaldehyd führt zu o-Bis-[ $\alpha$ -oxy-propyl]-benzol (NELKEN, SIMONIS, B. 41, 988).

Beispiele für die Einwirkung von Monoketonen. Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Chloracetat liefert 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2)  $CH_3Cl \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$  und 3-Methyl-hexanol-(4)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$  (TIFFENEAU, C. r. 134, 775; FOURNEAU, T., C. r. 145, 437). Aus symm. Dichloracetat und Äthylmagnesiumbromid entsteht Bischloromethyl-äthyl-carbinol (BAYER & Co., D. R. P. 168941; C. 1906 I, 1471; HENRY, C. r. 142, 132 Anm.). Aus Äthylmagnesiumjodid und Methyl-butyl-keton erhält man das Methyl-äthyl-butyl-carbinol (KONOWALOW, Z. 34, 28; C. 1902 I, 1271); analog verläuft die Reaktion mit Methyl-isobutyl-keton (CLARKE, Am. Soc. 30, 1147). Die Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Äthylidenacetat führt zu Methyl-äthyl-propenyl-carbinol  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (GRY, Bl. [4] 3, 379); bei Anwendung von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid erhält man daneben 3-Methyl-hexanon-(5)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (KÖHLER, Am. 38, 527; vgl. GRY). Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Mesityloxyd: K., Am. 38, 528. Aus 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und Äthylmagnesiumjodid entsteht 2,6-Dimethyl-octen-(2)-ol-(6)  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$  (ENKLAAR, R. 27, 415). — Äthylmagnesiumbromid liefert mit Methyl-cyclopropyl-keton Methyl-äthyl-cyclopropyl-carbinol (BRUYLANTS, C. 1909 I, 1860; R. 28, 224). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und Cyclohexanon führt zu 1-Äthyl-cyclohexanol-(1) (SABATIERE, MAILHE, C. r. 138, 1321; Bl. [3] 33, 75; A. ch. [8] 10, 544); analog dem Cyclohexanon reagieren 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (MURAT, A. ch. [8] 16, 116), 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (ZELINSKY, B. 34, 2881), 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (SA., MA., C. r. 142, 439; A. ch. [8] 10, 559) und Nopinon (Syst. No. 616) (WALLACH, C. 1907 II, 984; A. 357, 59). Äthylmagnesiumjodid liefert mit Fenchon (Syst. No. 618) neben dem als normales Reaktionsprodukt entstehendem Carbinol auch Fenchylalkohol (Syst. No. 508) (KONOWALOW, MILLER, TIMTSCHENKO, Z. 38, 448; C. 1906 II, 312). Die Einw. von Äthylmagnesiumchlorid auf 2-Chlor-cyclohexanon-(1) führt zu 1-Äthyl-cyclohexanon-(2) (BOUVEAULT, CHERBAU, C. r. 142, 1086). Aus Äthylmagnesiumjodid und  $\alpha$ -Brom-campher (Syst. No. 618) erhält man neben Campher Dicappherpinakon (Syst. No. 560a) (MALMGREN, B. 36, 2626). Äthylmagnesiumbromid liefert mit 1-Äthyl-cyclohexen-(1)-on-(3), wenn die Reaktion ohne Kühlung vor sich geht, 1,3-Diäthyl-cyclohexadien-(1,3) (?) (Syst. No. 457) (BLAISE, MAIRE, Bl. [4] 8, 420). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) führt zu 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2,5)-ol-(4), welches beim Erwärmen zunächst unter Wasserabspaltung in 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyliden-cyclohexadien-(2,5) übergeht und sich dann in 1-Methyl-4-dichlorisopropyl-benzol  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl_2$  umlagert (AUWERS, B. 38, 1705; AU., HESSENLAND, A. 352, 285). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Carvon (Syst. No. 620) je nach den Versuchsbedingungen 1-Methyl-2-äthyl-4-methoxyäthyl-cyclohexen-(6)-ol-(2) oder einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{26}$  (Syst. No. 470) (KLÄGES, SOMMER, B. 39, 2312; KL., B. 40, 2360). Äthylmagnesiumjodid gibt mit Acetophenon in der Kälte Methyl-äthyl-phenyl-carbinol; erhitzt man das Reaktionsprodukt aus 1 Mol.-Gew. Acetophenon und 2 Mol.-Gew.  $C_2H_5 \cdot MgI$  nach Verjagung des Äthers auf 100° und zersetzt dann mit saurehaltigem Wasser,

so erhält man Methopropenylbenzol  $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$ ; letzteres entsteht auch, wenn man das aus Äthylmagnesiumjodid und Acetophenon entstandene Reaktionsprodukt mit Ammoniak sättigt, und dann wie gewöhnlich zersetzt (KL., B. 35, 2641, 3507). Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf  $\omega$ -Chlor-acetophenon erhält man nach Erhitzen des Reaktionsproduktes infolge Umlagerung Äthyl-benzyl-keton (TIFF., A. ch. [8] 10, 368). Äthylmagnesiumjodid liefert mit Propionylbenzol Diäthylphenylcarbinol  $C_6H_5 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$  (KL., B. 36, 3692), analog verläuft die Reaktion mit Benzylacetone (KL., B. 37, 2317) und mit Isopropyl-phenyl-keton (KL., B. 37, 1724). Behandelt man 1 Mol.-Gew. Acetopseudocumol  $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  mit 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid, erhitzt das Reaktionsprodukt nach Entfernung des Äthers auf  $100^\circ$  und zersetzt dann mit Wasser, so erhält man die Verbindung  $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot [C(CH_3) : CH \cdot CH_3]^2$ ; Acetomesitylen liefert bei analoger Behandlung eine Additionsverbindung  $C_{11}H_{16}O + C_2H_5 \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$ , welche nach dem Erhitzen auf  $100^\circ$  bei der Zersetzung mit Wasser Acetomesitylen zurückbildet (KL., B. 35, 2635, 2645). Bei der Reaktion zwischen Äthylmagnesiumhaloid und Benzalacetone können erhalten werden: das Carbinol  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$  (KL., B. 39, 2593), 1-Phenyl-3-methyl-pentadien-(1.3)  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$  (KL., B. 35, 2652; 39, 2593) und 4-Phenyl-hexanon-(2)  $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (KÖHLER, Am. 38, 529). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Phenyl-n-butyryl-acetylen  $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot C_2H_5$ , das Carbinol  $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot C_2H_5$  (BRACHIN, Bl. [3] 35, 1178). Aus Äthylmagnesiumjodid und 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) wurde ein 1-Äthyl-3-phenyl-cyclopentadien erhalten (BORSCHKE, MENZ, B. 41, 209). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und Benzal-

menthon führt zu der Verbindung  $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$  (BOEDTKER, C. r. 145, 330); analog verläuft die Reaktion mit Benzalcampher (HALLER, BAUER, C. r. 142, 974). Aus Äthylmagnesiumjodid und Benzophenon erhält man in der Kälte Äthyl-diphenylcarbinol (HELL, BAUER, B. 37, 231; KL., HEILMANN, B. 37, 1450); erwärmt man das aus 1 Mol.-Gew. Benzophenon mit 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid erhaltene Produkt nach Abdestillieren des Äthers auf  $100^\circ$  und zersetzt dann wie gewöhnlich, so erhält man  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ -propylen (KL., B. 35, 2648). Mit Desoxybenzoin wurde Äthyl-phenyl-benzylcarbinol erhalten (KL., HEIL., B. 37, 1452). Äthylmagnesiumbromid gibt mit Benzal-acetophenon das Keton  $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (KO., Am. 38, 548); analog verläuft die Reaktion mit Äthyl-styryl-keton (KO., Am. 38, 532), Isopropyl-styryl-keton (KO., Am. 38, 535), Benzalpinakolin  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$  (KO., Am. 38, 538), Methylbenzalacetophenon  $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$  (KO., Am. 38, 557), 1.5-Diphenyl-hepten-(1)-on-(3) (KO., Am. 38, 545) und 1.5.5-Triphenyl-penten-(1)-on-(3) (KO., Am. 38, 547). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumchlorid auf Fluoren wird 9-Oxy-9-äthyl-fluoren erhalten (ULLMANN, v. WURSTENBERGER, B. 38, 4107; DAUFRESNE, Bl. [4] 1, 1236). Die Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid auf 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) führt zu 1-Äthyl-1.3-diphenyl-cyclohexanon-(5) und 1-Äthyliden-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2); wendet man äquivalente Mengen der Agenzien an, so erhält man statt des gesättigten Ketons eine Verbindung  $C_{28}H_{38}O_2$  (KO., Am. 37, 388). Äthylmagnesiumhaloid gibt mit Cinnamylidenacetophenon das Keton  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (KO., B. 38, 1203, 1207; vgl. BAUER, B. 38, 690; BA., BREIT, B. 39, 1916). Mit Dibenzalacetone entsteht als Hauptprodukt das Keton  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$  (KO., Am. 38, 542). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Benzaldehyd ein Gemisch der beiden stereoisomeren Diphenylvalerophenone  $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 657); dabei entsteht zunächst als Zwischenprodukt ein Gemisch von diastereoisomeren Oxyverbindungen  $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5) : C(OH) \cdot C_6H_5$  (KO., Am. 36, 184; 38, 556). Mit Phenylbenzalacetophenon  $(C_6H_5)_2C : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$  wurden nur geringe Mengen Diphenylvalerophenon  $(C_6H_5)_2C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  neben viel ungesättigtem Produkt erhalten (KO., Am. 38, 558).

Beispiele für die Einwirkung von Chinonen. Äthylmagnesiumbromid liefert mit Anthrachinon (Syst. No. 679) 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und eine Verbindung  $C_{18}H_{18}O$  (CLARKE, B. 41, 935). Mit Phenanthrenchinon entsteht 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (ZINCKE, TROPP, A. 362, 252).

Beispiele für die Einwirkung der funktionellen Derivate von Oxoverbindungen. Äthylmagnesiumjodid liefert mit Brommethyl-isoamyläther  $C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2Br$  (Bd. I, S. 582) Propyl-isoamyl-äther  $C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$  (HAMONET, Bl. [4] 3, 256). Aus Äthylchloräthyl-äther  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$  und Äthylmagnesiumbromid wurde der Äthyläther des 1-Chlor-butanols-(2)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2Cl$  erhalten (HOUBEN, FÜHRER, B. 40, 4994). — Bei der Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und Hydrobenzamid (Syst. No. 630) entstehen  $\alpha$ -Phenyl-propylamin  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot C_2H_5$  und  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-dipropylamin  $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$  (BURCH, LEEFHELM, J. pr. [2] 77, 7). Die Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit Benzalazin  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  führt zu Benzyl-benzal-hydrazin  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2070) (FRANZEN, DEIBEL, B. 38, 2718).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyaldehyden und ihren Derivaten. Aus Äthylmagnesiumjodid und Acetaldehyd erhält man Hexandiol-(2.4) neben geringen Mengen  $\beta$ -Butylenglykol (FRANKE, KOHN, *M.* 27, 1111, 1112 Anm.); analog verläuft die Reaktion mit Acetpropionaldol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$  (ABELMANN, *B.* 42, 2504). Läßt man 1 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Formisobutyraldehyd  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO}$  reagieren, so erfolgt Kondensation des Formisobutyraldehyds zum Oxyipivalinsäureester des 2.2-Dimethyl-propandials-(1.3)  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (FRANKE, KOHN, *M.* 25, 866); bei Anwendung von überschüssigem Äthylmagnesiumjodid erhält man daneben noch 2.2-Dimethyl-pentandiol-(1.3)  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (F., Ko., *B.* 37, 4731; *M.* 27, 1104). — Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf o-Methoxy-benzaldehyd führt, wenn man die Zersetzung mit Eiswasser vornimmt, zu dem Carbinol  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 557) (HELL, HOFMANN, *B.* 38, 1676); erhitzt man das Reaktionsprodukt aus Äthylmagnesiumjodid und o-Methoxy-benzaldehyd auf 100° und zersetzt dann mit verd. Schwefelsäure, so erhält man o-Anethol  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  (HELL, BAUER, *B.* 36, 1188). Ähnliche Resultate wurden mit o-Äthoxy-benzaldehyd und mit m-Äthoxy-benzaldehyd erhalten (KLAGES, *B.* 37, 3988, 3990). Durch Behandeln von p-Oxy-benzaldehyd mit überschüssigem Äthylmagnesiumjodid, mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade und nachfolgende Zers. mit verd. Schwefelsäure wurde p-Propenyl-phenol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  gewonnen (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] 3, 303). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumhaloid und p-Methoxy-benzaldehyd führt je nach den Versuchsbedingungen zum Carbinol  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , dem Äther  $[\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$ , p-Anethol oder dessen Polymerisationsprodukten (Bé., T., *C. r.* 132, 563; *Bl.* [4] 3, 302, 305; HELL, Ho., *B.* 37, 4188; 38, 1679; KL., *B.* 38, 913). Aus Piperonal und Äthylmagnesiumhaloid wurde das Carbinol  $\text{CH}_3(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  hergestellt (MAMELI, *G.* 34 II, 409; *R. A. L.* [5] 13 II, 316). Äthylmagnesiumjodid und Asarylaldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO}$  lieferten die Verbindung  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C} : (\text{CH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  (FABINYI, SZÉKI, *B.* 39, 1220).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyketonen und ihren Derivaten. Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Acetol führt zu  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-äthylenglykol  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (KLING, *C. r.* 137, 757; *Bl.* [3] 31, 18; *A. ch.* [8] 5, 500); analog erhält man mit Äthoxyacetone die Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 528; *Bl.* [4] 1, 392). — Mit Benzoylcarbinol erhält man Äthyl-phenyl-äthylenglykol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  und das Oxyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 2676) (STORRMER, *B.* 39, 2299). Äthylmagnesiumhaloide geben mit Benzoin das Glykol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (ACREE, *Am.* 33, 193; TIFFENEAU, DORLENCOURT, *A. ch.* [8] 16, 256). Die Reaktion mit p-Methoxy-benzophenon führt zu Phenyl-p-anisyl-propylen  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  (HELL, STOCKMAYER, *B.* 37, 226). 2.5-Dimethoxy-benzophenon liefert das Carbinol  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* 38, 797; *A.* 344, 55).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren. Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Ameisensäure führt zum Propionaldehyd (ZELINSKY, *Zh.* 36, 195; *Ch. Z.* 28, 304). Aus überschüssigem Äthylmagnesiumjodid und Kaliumacetat wurde Methyl-diäthyl-carbinol gewonnen (BAYER & Co., D. R. P. 166899; *C.* 1906 I, 720; vgl. SALKIND, BEBURISCHWILL, *B.* 42, 4501); analog mit Benzoesäure oder benzoesaurem Natrium Diäthyl-phenyl-carbinol (BA. & Co., D. R. P. 166898, 166899; *C.* 1906 I, 720). Werden vollständig trockene Natriumsalze der Carbonsäuren mit der äquimolekularen Menge Äthylmagnesiumhaloid zur Reaktion gebracht, so können sich auch Ketone bilden; so ergab die Reaktion zwischen trockenem propionsaurem Natrium und Äthylmagnesiumbromid Diäthylketon (SALKIND, BEBURISCHWILL, *B.* 42, 4502). Aus Äthylmagnesiumbromid und Phthalsäure erhält man Diäthylphthalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Propiophenon-o-carbonsäure (SIMONIS, ARAND, *B.* 42, 3724).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäureestern. Bei der Einw. von Äthylmagnesiumhaloid (2 Mol.-Gew.) auf Ameisensäureester (1 Mol.-Gew.) erhält man Diäthylcarbinol (TRESSER, GRIGNARD, *C. r.* 132, 336; *A. ch.* [7] 24, 474); wendet man aber auf 1 Mol. Äthylmagnesiumhaloid 3 Mol. Ameisensäureester an, so entsteht neben dem Diäthylcarbinol der Propionaldehyd (vgl. TSCHITSCHIBABIN, *Zh.* 35, 1285; *B.* 37, 186; GATTERMANN, MAFFREZOLI, *B.* 36, 4153; BAYER & Co., D. R. P. 157573; *C.* 1905 I, 309). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Essigsäuremethylester Methyl-diäthyl-carbinol (HENRY, *R.* 26, 94 Anm.); analog verläuft die Reaktion mit Chloressigsäureäthylester (SÜSSKIND, *B.* 39, 225; DALEBOUX, WUTTS, *C.* 1906 II, 1179; FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* 145, 438),  $\beta$ -Jod-propionsäure-äthylester (D., W., *C.* 1906 II, 1179), Buttersäureester, Isovaleriansäureester, n-Caprinsäureester und Pelargonsäureester (MASSON, *C. r.* 132, 484). Durch Einw.

von Äthylmagnesiumbromid auf die äquimolekulare Menge von Acetolacetat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  erhält man das Monoacetat des Glykols  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  und Methyl-diäthyl-carbinol (KLING, *C. r.* 187, 758; *Bl.* [3] 31, 17; *A. ch.* [8] 5, 483). Aus Äthylmagnesiumjodid und Methacrylsäure-äthylester entsteht Diäthyl-isopropenyl-carbinol  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (BLAISE, COURET, *C. r.* 140, 372). Äthylmagnesiumbromid gibt mit Cyclopropan-carbonsäure-äthylester Diäthyl-cyclopropyl-carbinol (BRUYLANTS, *C.* 1909 I, 1860; *R.* 28, 219); analog verläuft die Reaktion mit Cyclobutan-carbonsäure-äthylester (KISENER, AMOSOW, *Jk.* 37, 517; *C.* 1905 II, 816), Hexahydrobenzoesäure-äthylester (HELL, SCHAAL, *B.* 40, 4166), Campholensäuremethylester (Syst. No. 894) (BÉHAL, *Bl.* [3] 31, 463), Benzoesäureäthylester (KLAGES, *B.* 36, 3692) und Phenyllessigester (KLA., *B.* 37, 1724). — Der Tetraäthylester der Halborthooxalsäure  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  liefert bei Einw. von 5 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid 3-Äthyl-hexanol-(3)-on-(4)  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] 15, 564). Bei der Einw. äquimolekularer Mengen von Äthylmagnesiumjodid auf Malonsäurediäthylester entsteht zunächst die Verbindung  $\text{Mg} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; mit überschüssigem Äthylmagnesiumjodid erhält man 3,5-Diäthyl-hepten-(2 oder 3)-ol-(5) (Bd. I, S. 453) (VALEUR, *C. r.* 132, 834; MEUNIER, *C. r.* 137, 716; *Bl.* [3] 29, 1177). Bernstein-säure-diäthylester liefert 3,6-Diäthyl-octandiol-(3,6) (V.). Mit Phthalsäurediäthylester erhält man Diäthylphthalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{O}$  (Syst. No. 2463) (SHIBATA, *Soc.* 95, 1455).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäurechloriden, Carbonsäure-amiden und Carbonsäurenitrilen. Die Reaktion zwischen Äthoxalylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{COCl}$  und Äthylmagnesiumbromid führt zu Diäthylglykolsäureester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bzw. dessen Oxalesterderivat  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (GRIGNARD, *Bl.* [3] 29, 950). — Aus Äthylmagnesiumhaloid und Acetamid erhält man Methyl-äthyl-keton; analog verläuft die Reaktion mit Propionamid, Isovaleramid, Benzamid (BÉIS, *C. r.* 137, 576). Äthylmagnesiumhaloide liefern mit Nitrilen R-CN Ketone  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (BLAISE, *C. r.* 132, 39; 133, 1217); so erhält man aus Äthylmagnesiumbromid und Cyclopropan-carbonsäure-nitril Äthyl-cyclopropyl-keton (BRUYLANTS, *C.* 1909 I, 1859; *R.* 28, 187), aus Äthylmagnesiumbromid und  $\beta$ -Campholensäurenitril das Keton  $\text{C}_8\text{H}_{13} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 619) (BÉHAL, *Bl.* [3] 31, 465), aus Äthylmagnesiumjodid und Benzonitril Äthyl-phenyl-keton (BL., *C. r.* 133, 1217). Analog führt die Reaktion mit Cyanessigester zum Propionyllessigester (BL., *C. r.* 132, 39, 978). Bei der Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und  $\gamma$ -Brom-buttersäurenitril  $\text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  entstehen Äthyl-cyclopropyl-keton, Äthyl-n-amy-lketon und wahrscheinlich Äthyl- $[\gamma$ -brom-propyl]-keton (BR., *C.* 1909 I, 1860; *R.* 28, 238).  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäurenitril  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$  liefert mit Äthylmagnesiumbromid zwei stereoisomere Nitrile  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$  (KÖHLER, *Am.* 35, 391). Die Einw. von Dicyan auf Äthylmagnesiumjodid führt zu dem Diäthylketon  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (BLAISE, *C. r.* 132, 40).

Beispiele für die Einwirkung von Oxycarbonsäuren und ihren Derivaten. Die Einw. von gasförmigem Kohlendioxyd auf Äthylmagnesiumbromid führt zur Propionsäure (HOUBEN, KESSELKAUL, *B.* 35, 2521). Mit Kohlenoxysulfid erhält man Triäthylcarbinol und Thiopropionsäure  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$  (WEIGERT, *B.* 36, 1009). Einw. von Magnesiumäthyl-jodid auf Orthokohlensäureester: TSCHITSCHIBABIN, *Jk.* 37, 185; *B.* 36, 565. Die Reaktion von 1 Mol.-Gew. Phosgen mit 3 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid führt zu Triäthylcarbinol (GRIGNARD, *C. r.* 136, 816). Äthoxyessigsäureäthylester liefert mit 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid Äthoxy-methyl-diäthyl-carbinol  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] 31, 303; So., *A. ch.* [8] 9, 525). Die Einw. von Äthylmagnesiumhaloid auf Methoxy- bzw. Äthoxyacetonitril führt zum Methyläther bzw. Äthyläther des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -oxo-butans (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* 138, 91; So., *A. ch.* [8] 9, 518; *Bl.* [4] 1, 387; GAUTHIER, *A. ch.* [8] 16, 320). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Oxypivalinsäureäthylester  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  führt zum Glykol  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und dem Glykol  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , welches durch die reduzierende Wirkung von  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$  auf das primär gebildete Keton  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  unter Entwicklung von Äthylen entstanden ist (LETELLIER, *C. r.* 146, 344). Aus 3 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid und 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Äthoxy-crotonsäure-äthylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  erhält man 3-Methyl-hepten-(3)-on-(5)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] 15, 566). — Äthylmagnesiumbromid gibt mit Salicylsäure-methylester oder dessen Natriumsalz Diäthyl-[o-oxy-phenyl]-carbinol (MOUNTÉ, *Bl.* [3] 29, 351; HÖRING, BAUM, *D. R. P.* 208 886; *C.* 1909 I, 1523); analog verläuft die Reaktion mit o-Methoxy-benzoesäure-methylester (MOUNTÉ, *Bl.* [3] 29, 352). Aus Äthylmagnesiumjodid und Anissäure-äthylester wurden geringe Mengen der Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  erhalten (KLAGES, *B.* 37, 3998). Äthylmagnesiumbromid gibt mit Hemipinsäure (Syst. No. 1163) zwei isomere Dimethoxydiäthylphthalide  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{O}$  und zwei isomere Dimethoxy-propiophenon-o-carbonsäuren  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (SIMONIS, ARAND, *B.* 42, 3727).

Beispiele für die Einwirkung von Oxocarbonsäuren und ihren Derivaten. Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Mucocochlorsäure und auf Mucobromsäure verläuft analog wie diejenige des Methylmagnesiumjodids (S. 652) (SIMONIS, MARBEN, MERMOND, *B.* **38**, 3984). Aus Äthylmagnesiumjodid und Phthalaldehydsäure erhält man Äthylphthalid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(C_2H_5) \end{smallmatrix} O$  (ME., SI., *B.* **41**, 982); analog erhält man aus Opiansäure Dimethoxy-äthylphthalid (SI., MA., ME., *B.* **38**, 3983; ME., SI., *B.* **39**, 898). — Bei der Einw. von Acetessigester auf Äthylmagnesiumbromid wird Äthan entwickelt; nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man den Acetessigester zurück, teils frei, teils als Magnesiumverbindung (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **27**, 565). Aus 3 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid und 1 Mol.-Gew. Lävulinsäure-äthylester erhält man 3-Methyl-6-äthyl-octandiol-(3.6)  $CH_3 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ ; läßt man 1 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Lävulinsäure-äthylester einwirken und unterwirft das in gewöhnlicher Weise isolierte Reaktionsprodukt der Destillation im Vakuum, so erhält man das

Lacton  $(CH_3)(C_2H_5)C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$  (GRI., *C. r.* **135**, 629; *A. ch.* [7] **27**, 559). Benzoylameisensäure-äthylester liefert mit Äthylmagnesiumbromid den Äthyl-phenyl-glykolsäure-äthylester (GRI., *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 557). Unterwirft man Benzoylameisensäure-1-menthyl-ester der Einw. des Äthylmagnesiumbromids, so erhält man nach Verseifung des Reaktionsproduktes ein Gemisch ungleicher Mengen von d- und l-Äthyl-phenyl-glykolsäure (Mc KENZIE, *Soc.* **85**, 1257). Aus Mesoxalsäure-diäthylester und Äthylmagnesiumbromid wurde Oxydiäthylbrenztraubensäureäthylester  $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  erhalten (LEMAIRE, *C.* **1909 I**, 1982; *R.* **29**, 37).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Oxo-aminen, Amino-carbonsäuren, Azoverbindungen, Triazenen und den Derivaten dieser Verbindungen. Äthylmagnesiumjodid reagiert mit primären und sekundären Aminen unter Entwicklung von Äthan und Bildung von Magnesiumverbindungen, welche bei der Zers. mit Wasser die angewandten Amine zurückbilden (MEUNIER, *C. r.* **136**, 758; *Bl.* [3] **29**, 315; vgl. SUDBOROUGH, HIBBERT, *Soc.* **95**, 477). — Die Reaktion mit Benzal-methylamin  $CH_3 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  führt zu  $\alpha$ -Methylamino- $\alpha$ -phenyl-propan  $CH_3 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_2H_5$ ; analog verläuft die Reaktion mit Benzal-äthylamin (BUSCH, LEEFFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 22) und Benzalanilin (BUSCH, RINCK, *B.* **39**, 1764). — Äthylmagnesiumhaloide geben mit Senfölen N-substituierte Thiopropionamide  $R \cdot NH \cdot CS \cdot C_2H_5$ ; so liefert Allylsenfö das Thiopropionsäure-allylamid  $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot C_2H_5$ , Phenylsenfö das Thiopropionahid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_2H_5$  (F. SACHS, LÖVY, *B.* **36**, 585; **37**, 874). — Aus 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid und 1–2 Mol.-Gew. p-Dimethylamino-benzaldehyd erhält man Äthyl-[p-dimethylamino-phenyl]-carbinol  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ ; wendet man 4 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Aldehyd an und erhitzt das Reaktionsprodukt, bevor man es mit verd. Schwefelsäure zersetzt, auf 100–120°, so erhält man  $\gamma$ -[p-Dimethylamino-phenyl]-pentan  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5)_2$  (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **36**, 514, 522; SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4361). Aus p-Dimethylaminozimtaldehyd und Äthylmagnesiumbromid ließ sich  $\alpha$ -[p-Dimethylamino-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -penta-dien  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$  gewinnen (F. SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4368). Dimethylaminoacetone liefert mit Äthylmagnesiumhaloid Methyl-dimethylaminomethyl-äthylcarbinol  $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$  (RIEDEL, D. R. P. 169819; *C.* **1906 I**, 1586). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und p-Dimethylamino-benzophenon führte zu  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[p-dimethylamino-phenyl]- $\alpha$ -propylen  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CH_3$  (BUSIGNES, *C. r.* **149**, 349); analog verläuft die Reaktion mit MICHLERS Keton  $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CO$  (FREUND, MAYER, *B.* **39**, 1118; *B.*, *C. r.* **149**, 349). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Brillantgrün  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : C_6H_5 \cdot NCl \cdot (C_2H_5)_2$  führt zu  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -bis-[p-dimethylamino-phenyl]-propan  $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot C_2H_5$  (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1120). — Äthylmagnesiumbromid gibt mit Dimethylaminoessigsäure-äthylester Dimethylaminomethyl-diäthyl-carbinol (SÜSSKIND, *B.* **39**, 226); analog verläuft die Reaktion mit Diäthylaminoessigester (SÜSSKIND; PAAL, WEIDENKAF, *B.* **39**, 811).

Äthylmagnesiumbromid reagiert mit Azobenzol unter Bildung von Butan und einer Magnesiumdoppelverbindung des Azobenzols, welche bei der Zers. mit Wasser Hydrazobenzol liefert (FRANZEN, DEIBEL, *B.* **36**, 2716). — Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Diazoaminobenzol wird Äthan entwickelt und es entsteht eine Magnesiumverbindung, welche bei der Zers. mit Wasser Diazoaminobenzol zurückbildet (MEUNIER, *C. r.* **136**, 759; *Bl.* [3] **29**, 315).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff. Die äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid reagiert auf Äthylenoxyd zunächst unter Bildung eines Additionsproduktes, das bei der Zers. mit Wasser infolge der Einw. von Magnesiumbromid auf Äthylenoxyd Äthylenbromhydrin liefert (vgl. BLAISE, *C. r.* **134**, 552); destilliert man den Äther ab, so tritt eine lebhaft Reaktion ein,

und die Zers. mit Wasser führt nun zum n-Butylalkohol (GRIGNARD, *C. r.* 136, 1260; *Bl.* [3] 29, 944; HENRY, *C. r.* 145, 155). Vom Propylenoxyd gelangt man in gleicher Weise zum Methyl-propyl-carbinol (H., *C. r.* 145, 455), von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-äthylenoxyd zu Äthylsek.-butyl-carbinol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* 145, 438), vom Phenyl-äthylenoxyd zum Äthyl-benzyl-carbinol (TR., F., *C. r.* 146, 699). Aus Äthylmagnesiumbromid und Epichlorhydrin erhält man 3-Chlor-1-brom-propanol-(2) (FOU., TR., *Bl.* [4] 1, 1228; vgl. JOZITSCH, *Jk.* 34, 97; 36, 6). — Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und Phthalid führt zum Carbinol  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (LUDWIG, *B.* 40, 3063). Aus Äthylmagnesiumbromid und Cumarin (Syst. No. 2464) erhält man Diäthylchromen

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}:\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$  (HOUBEN, *B.* 37, 495). — Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Bernsteinsäureanhydrid: HOUBEN, HAHN, *B.* 41, 1584. Aus Äthylmagnesiumjodid und Phthalsäureanhydrid erhält man Diäthylphthalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$  (BAUER, *B.* 37, 735); aus Äthylmagnesiumbromid und Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurde Monoäthyltetrachlorphthalid  $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$  erhalten (BA., *Ar.* 247, 223, 225). — Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Brenzschleimsäureäthylester führt zu Diäthyl-furyl-carbinol  $\text{CH} \cdot \text{CH}$  (HALE, MC NALLY, PATER, *Am.* 35, 72).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff (auch solchen, die außer N cyclisch gebundenen O oder S enthalten). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Chinolin die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr} + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  (s. bei Chinolin, Syst. No. 3077) (F. SACHS, L. SACHS, *B.* 37, 3091). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Chinolin-jodmethylat führt zu 1-Methyl-2-äthyl-chinolin-dihydrid-(1.2) (FREUND, RICHARD, *B.* 42, 1107); analog verläuft die Reaktion mit Isochinolin-jodmethylat (FR., BODE, *B.* 42, 1759) und mit Chinaldin-jodmethylat (FR., RI., *B.* 42, 1110). Additionelle Verbindungen aus Äthylmagnesiumjodid und Acridinen: SENIER, AUSTIN, CLARKE, *Soc.* 87, 1469. Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und Acridin-jodmethylat führt zu 10-Methyl-9-äthyl-acridin-dihydrid-(9.10) (FREUND, BODE, *B.* 42, 1755). — Isobutyliden-phthalimidin bildet mit Äthylmagnesiumbromid eine Magnesiumverbindung, welche mit Wasser das Isobutyliden-phthalimidin regeneriert (BÉIS, *C. r.* 139, 62). Mit Phthalimid erhält man Äthyliden-phthalimidin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \text{NH}$  (BÉIS, *C. r.* 138, 987; 139, 61). Mit N-Äthyl-

phthalimid wurde die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  erhalten (SACHS, LUDWIG, *B.* 37, 388); analog reagiert N-Phenyl-phthalimid (BÉIS, *C. r.* 143, 430). — Nicotinsäure-äthylester (Syst. No. 3249) liefert Diäthyl- $\beta$ -pyridyl-carbinol (SOBECKI, *B.* 41, 4104). — Bei der Reaktion von Äthylmagnesiumjodid mit 1.2.3-Triphenyl-chinoxalinumbromid wird

2-Äthyl-1.2.3-triphenyl-chinoxalin-dihydrid-(1.2)  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$  erhalten (FR., RI., *B.* 42, 1114). Analog gibt Äthylmagnesiumbromid mit N-Phenyl-phenanthrophenazoniumbromid (Flavinduliniumbromid) C-Äthyl-N-phenyl-phenanthrophenazin-dihydrid (FR., RI., *B.* 42, 1115). Aus Äthylmagnesiumjodid und Cinchotoxin (Syst. No. 3571) entsteht die Verbindung  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{ON}_2\text{Mg}_4\text{I}_4$  (Syst. No. 3793); welche bei der Zers. durch salzsäurehaltiges Wasser Äthylcinchotoxol  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ON}_2$  (Syst. No. 3512) liefert (COMANDUCCI, 1908 I, 47; *C.* 1909 I, 1487; 1909 II, 38; *G.* 40 I, 583, 596). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und Vinylidenoxanilid  $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{C}:\text{CH}_2$  führt zu Dipropionyl (TSCHUGAJEW, *B.* 40, 186). — Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Indigo (Syst. No. 3599): SACHS, KANTOROWICZ, *B.* 42, 1569.

Äthylmagnesiumjodid liefert mit Benzonitriloxyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  (Syst. No. 4195) Propiophenonoxim und Propiophenon (WIELAND, *B.* 40, 1673). Die Reaktionen mit N-Methyl-saccharin (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* 37, 3265), N-Äthyl-saccharin (S., LUDWIG, *B.* 37, 389; S., W., L., *B.* 37, 3254), Kotarnin (FREUND, *B.* 37, 3334; F., REITZ, *B.* 39, 2224), Berberin (F., MAYER, *B.* 40, 2609; MERCK, D. R. P. 179212; *C.* 1907 I, 435) verlaufen ebenso wie bei den Methylmagnesiumhaloiden (S. 655).

Verbindung von Äthylmagnesiumbromid mit Diäthyläther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OBrMg} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{MgBr} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . *B.* Durch Behandeln von Magnesium mit Äthylbromid in

Gegenwart von Äther und Verjagen des Äthers im Wasserstoffstrom im Vakuum (BLAISE, *C. r.* 132, 840; vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] 24, 442; TSCHELINZEW, *B.* 38, 3664). — Gibt erst beim Erhitzen auf 145° im Vakuum den Äther ab (B.). Bei 200–300° erfolgt heftige Zersetzung unter Entwicklung eines Gases, welches  $C_2H_4$  und  $C_2H_2$  enthält (G., *A. ch.* [7] 24, 444).

Individuelles Äthylmagnesiumjodid  $C_2H_5IMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot MgI$ . B. Aus Äthyljodid und Magnesium in Benzol bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin (TSCHELINZEW, *Ch. Z.* 30, 378). Wärmetönung für die Bildung aus den Elementen: TSCH., *B.* 39, 1687. Wärmetönung bei der Bildung aus Äthyljodid mit Magnesium: TSCH., *B.* 39, 1690. — Weiße Masse. Löslich in Äther, daraus in „individuellem“ Zustand nicht regenerierbar (TSCH.). Wärmetönung der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* 39, 1684. Thermochemische Untersuchung der Reaktion:  $C_2H_5 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ : TSCH., *B.* 38, 3670; vgl. 39, 779. Wärmetönung bei der Zers. verschiedener Ätherate durch Wasser: TSCH., *B.* 39, 1677; *C. r.* 144, 88, 704.

Verbindungen von Äthylmagnesiumjodid mit Diäthyläther.  $C_2H_5OIMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$ . B. Beim Erwärmen der äther. Äthylmagnesiumjodidlösung im Wasserstoffstrom auf 45° unter einem Druck von 15 mm (BLAISE, *C. r.* 132, 840; vgl. TSCHELINZEW, *B.* 38, 3664). — Amorphe weiße Masse. Der Äther wird erst durch Erhitzen auf 100–125° im Vakuum teilweise abgespalten. —  $C_{10}H_{20}O_2IMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ . B. Ist in den Lösungen vorhanden, die aus individuellem Äthylmagnesiumjodid im indifferenten Lösungsmittel (Benzol) mit überschüssigem Äther hergestellt worden sind, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCHELINZEW, *B.* 39, 1675, 1677). Ist auch in den aus Äthyljodid, Magnesium und überschüssigem Äther auf gewöhnlichem Wege hergestellten Lösungen enthalten, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCH., *B.* 39, 1679). Thermochemische Untersuchung der Reaktion:  $C_2H_5 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ : TSCH., *B.* 38, 3670; vgl. 39, 779. — Wärmetönung bei der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* 39, 1677.

[ $\beta$ -Brom-äthyl]-magnesiumbromid  $C_2H_4BrMg = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot MgBr$ . — Verbindung mit Diäthyläther  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot MgBr + (C_2H_5)_2O$ . B. Aus Äthylenbromid und Magnesium in absol. trockenem Äther bei Gegenwart von etwas Oxalester (AHRENS, STAPLER, *B.* 38, 3260 vgl. A., *St.*, *B.* 38, 1297; BISCHOFF, *B.* 38, 2078). Durchsichtige Krystalle (A., *St.*). Zersetzt sich mit Wasser unter Entwicklung von Äthylen und Abscheidung von Äther (A., *St.*; vgl. dazu BLAISE, *Bl.* [3] 35, 92). Vereinigt sich mit Benzaldehyd zu einer Verbindung  $C_{15}H_{20}O_2BrMg$  (s. bei Benzaldehyd, Syst. No. 622), die bei der Einw. von Wasser unter Äthylenentwicklung den Aldehyd und Äther regeneriert; analog verläuft die Reaktion mit *p*-Tolualdehyd und Piperonal (A., *St.*, *B.* 38, 1297, 3263, 3264; vgl. dazu BLAISE, *Bl.* [3] 35, 92).

### 3. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_3H_7OMg$ .

Die Herstellung der Alkylmagnesiumhaloide  $C_3H_7 \cdot MgAc$ ,  $C_3H_7 \cdot MgAc$  usw. und ihre chemischen Umwandlungen sind im allgemeinen denjenigen der beiden niederen Homologen analog. Deshalb wird für einige der im folgenden behandelten Alkylmagnesiumverbindungen nur eine Aufzählung mit ihnen zur Reaktion gebrachter Verbindungen nebst zugehörigen Literaturangaben gegeben.

1. **Propylmagnesiumhydroxyd**  $C_3H_7OMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$  bzw. seine Salze  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$ . Durch Eintragen von Jod in die äther. Lösung von Propylmagnesiumbromid entsteht Propyljodid (BODROUX, *C. r.* 135, 1350). Reaktion von Propylmagnesiumhaloid mit  $SO_2$ : ROSENHEIM, SINGER, *B.* 37, 2153; mit Phosphoroxchlorid: PICKARD, KENYON, *Soc.* 89, 264; mit Siliciumtetrachlorid: MELZER, *B.* 41, 3390; mit Triphenylmethylchlorid: GOMBERG, CONE, *B.* 39, 2963; mit Nitroäthan: BEWAD, *B.* 40, 3075; *JK.* 39, 963; mit Isopropylnitrit: BEWAD, *B.* 40, 3073; *JK.* 39, 960; mit Boräurealkylestern: KHOTINSKY, MHLAMED, *B.* 42, 3096; mit polymerem Formaldehyd: GRIGNARD, TISSIER, *C. r.* 134, 108; DUPONT, *C. r.* 148, 1523; desgleichen in Gegenwart von  $ZnCl_2$ : MALENGREAU, *C.* 1907 I, 1399; mit Isobutyraldehyd und mit Isovaleraldehyd: MUSSET, *C.* 1907 I, 1313; mit Crotonaldehyd: REIF, *B.* 39, 1604; mit Benzaldehyd: GRIGNARD, *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 466; KLAGES, *B.* 37, 2312; mit Hydrobenzamid: BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] 77, 11; mit Phenyl-propionaldehyd: BRACHIN, *Bl.* [3] 35, 1172; mit Chloraceton: FOURNEAU, *C. r.* 138, 767; RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* 1906 I, 1584; mit 2-Methyl-pentanone(-4): BODROUX, TABOURY, *C. r.* 148, 1676; *Bl.* [4] 5, 813; mit Dipropylketon: KONOWALOW, *JK.* 34, 29; *C.* 1903 I, 1271; mit Cyclohexanon: SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 1322; 141, 300; *Bl.* [3] 33, 75; *A. ch.* [8] 10, 544; mit 1-Methyl-cyclohexanon(-2): MURAT, *A. ch.* [8] 16, 117; mit 1-Methyl-cyclohexanon(-3): ZELINSKY, *B.* 34, 2881; mit 1-Methyl-cyclohexanon(-4): SA., MA., *A. ch.* [8] 10, 560; mit Nopinon: WALLACH, *A.* 357, 63; mit Carvon: KLAGES, *B.* 40, 2369; mit Acetophenon: KLAGES, *B.* 35, 2643; mit Isobutyrylbenzol: KL., *B.* 37, 1726; mit Benzophenon: KL., HILLMANN, *B.* 37, 1451; mit Phenanthrenchinon: ZINCKE, TROFF, *A.* 362, 254; mit Äthoxyaceton und  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -oxo-butan: SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 530; *Bl.* [4] 1,



393; mit Acet-propion-aldol: ABELMANN, *B.* **42**, 2504; mit m- und mit p-Methoxy-benzaldehyd: KLAGES, *B.* **37**, 3998, 3999; mit o-Äthoxy-benzaldehyd: KL., *B.* **37**, 4000; mit Asarylaldehyd: SZÉKI, *C.* **1909** II, 1330; mit Ameisensäure: ZELINSKY, *Jl.* **36**, 195; *Ch. Z.* **28**, 304; HOUBEN, *Ch. Z.* **29**, 667; *C.* **1905** II, 765; mit Orthoameisensäuretriäthylester: TSCHITSCHIBABIN, *Jl.* **35**, 1285; *B.* **37**, 188; BODROUX, *C. r.* **136**, 701; mit Phthalsäure: SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3726; mit Cyanessigester: BLAISE, *C. r.* **132**, 979; mit Phosgen: GRIGNARD, *C. r.* **136**, 816; mit Äthoxyessigsäureäthylester: BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] **31**, 303; *So.*, *A. ch.* [8] **9**, 526; mit Methoxyacetonitril: GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 321; mit Äthoxyacetonitril: SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 519; GAU., *A. ch.* [8] **16**, 320; mit Opiansäure: MERMOD, SIMONIS, *B.* **39**, 899; mit Benzoylameisensäure-l-menthylester: MC KENZIE, *Soc.* **89**, 371; mit Benzalanilin: BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1765; mit Phenylsenfö: SACHS, LÖVY, *B.* **36**, 588; mit p-Dimethyl-amino-benzaldehyd: SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4362; S., MICHAELIS, *B.* **39**, 2164; mit Brillantgrün (Syst. No. 1865): FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1121; mit Äthyl-phenyl-siliciumdichlorid: KIPPING, *Soc.* **91**, 218; mit Äthyl-benzyl-siliciumdichlorid: K., *Soc.* **91**, 722; mit Furfurol: JOLKVER, *R.* **28**, 439; mit Phthalsäureanhydrid: BAUER, *Ar.* **247**, 223; mit Indigo: SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **42**, 1570; mit Kotarnin: FREUND, REITZ, *B.* **39**, 2227; mit Berberin: FREUND, MAYER, *B.* **40**, 2611.

Individuelles Propylmagnesiumjodid  $C_3H_7Mg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgI$ . *Darst.* Aus Propyljodid und Magnesium in Benzol, bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin unter Kühlung (TSCHELINZEW, *Ch. Z.* **30**, 378). Wärmetönung für die Bildung aus den Elementen: TSCH., *B.* **39**, 1687. — Weiße Masse. Wärmetönung bei der Addition verschiedener Dialkyl-äther: TSCH., *B.* **38**, 3670; **39**, 776, 779; *C. r.* **143**, 1237. Wärmetönung bei der Komplexbildung mit tertiären Aminen: TSCH., *B.* **40**, 1491. Verdrängung der Äthermoleküle in den Komplexverbindungen  $C_3H_7Mg \cdot I + 2R_2O$  durch andere Äthermoleküle: TSCH., *B.* **41**, 648. Umwandlung der Monoätherkomplexverbindungen  $C_3H_7 \cdot MgI + R_2O$  in Amin-Äther-Komplexverbindungen  $C_3H_7 \cdot MgI + R_3N + R_2O$ : TSCH., *B.* **41**, 654. Verdrängung desamins in den Komplexverbindungen  $C_3H_7 \cdot MgI + R_3N$  durch ein anderes Amin: TSCH., *B.* **41**, 649. Umwandlung der Komplexverbindungen  $C_3H_7 \cdot MgI + R_3N$  in Amin-Äther-Komplexverbindungen  $C_3H_7 \cdot MgI + R_3N + R_2O$  und in Di-Äther-Komplexverbindungen  $C_3H_7 \cdot MgI + 2R_2O$ : TSCH., *B.* **41**, 650. Wärmetönung bei der Zers. des individuellen Propylmagnesiumjodids mit Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1684. Wärmetönung bei der Zers. des Ätherats  $C_3H_7 \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$  durch Wasser: TSCH., *C. r.* **144**, 88.

Verbindung von Propylmagnesiumjodid mit Diäthyläther  $C_4H_{10}O \cdot Mg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ . *B.* Aus äquivalenten Mengen Propyljodid, Magnesium und überschüssigem Äther im Wasserstoffstrom; den überschüssigen Äther destilliert man bei 40–60° im Wasserstoffstrom ab (TSCHELINZEW, *Jl.* **38**, 583; *C.* **1906** II, 1483; *B.* **39**, 776). Ist auch in den Lösungen enthalten, die aus individuellem Propylmagnesiumjodid in Benzol oder Benzin mit überschüssigem Äther dargestellt worden sind, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCH., *B.* **39**, 1675, 1678). Thermochemische Untersuchung der Reaktion  $C_3H_7 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ : TSCH., *B.* **38**, 3670; *B.* **39**, 776, 779. — Wärmetönung der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1678; *C. r.* **144**, 88.

2. *Isopropylmagnesiumhydroxyd*  $C_3H_7O \cdot Mg = (CH_3)_2CH \cdot Mg \cdot OH$  bzw. seine Salze  $(CH_3)_2CH \cdot Mg \cdot Ac$ .

Isopropylmagnesiumhaloide reagieren im allgemeinen analog den niederen Homologen. Vgl. die Bemerkung auf S. 663. Reaktion mit Triphenylmethylchlorid: GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 2964; mit Crotonaldehyd: REIF, *B.* **41**, 2739; mit Benzaldehyd: GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 467; mit Aceton: DELACRE, *C.* **1906** I, 1234; *Bl.* [3] **35**, 812; mit Cyclohexanon: SABATIER, MAILHE, *C. r.* **141**, 300; mit  $\alpha$ -Chlor-cyclohexanon: BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1087; mit 1-Methyl-cyclohexanon-(3): ZELINSKY, *B.* **34**, 2881; PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1088; mit 1-Methyl-cyclohexanon-(4): PERKIN, *C.* **1906** I, 237; SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 561; mit Sabinaketon: WALLACH, *A.* **362**, 283; mit p-Dimethylamino-benzaldehyd: SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4365; mit Cyclopropancarbon-säurenitril: BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 190; mit  $\alpha$ -Cyan-zimtsäureäthylester: KOHLER, REIMER, *Am.* **38**, 351; mit Phthalid: LUDWIG, *B.* **40**, 3064; mit Cumarin: HOUBEN, *B.* **37**, 496; mit Phthalsäureanhydrid: BAUER, *Ar.* **247**, 224; mit Opiansäure: MERMOD, SIMONIS, *B.* **39**, 899; mit Acridin-jodmethylat: FREUND, BODE, *B.* **42**, 1756; mit N-Methyl- und N-Äthyl-saccharin: SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3261, 3267; mit Kotarnin: FREUND, REITZ, *B.* **39**, 2227.

#### 4. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_4H_{10}OMg$ .

1. *Butylmagnesiumhydroxyd*  $C_4H_9OMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$  bzw. seine Salze  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$ .

Butylmagnesiumhaloide reagieren im allgemeinen analog den niederen Homologen. Vgl. die Bemerkung auf S. 663. Reaktion mit polymerem Formaldehyd: FOURNIER, *Bl.* [3] 35, 623; mit Isobutyraldehyd: MUSSET, *C.* 1907 I, 1313; mit n-Valeraldehyd: MU., *C.* 1907 I, 1398; mit Isovaleraldehyd: MALENGREAU, *C.* 1907 I, 1399; mit Ameisensäureäthylester: MA., *C.* 1907 I, 1398.

2. *Sek. Butylmagnesiumhydroxyd*  $C_4H_9OMg = C_4H_8 \cdot CH(Mg \cdot OH) \cdot CH_3$ . Reaktion von sek. Butylmagnesiumbromid mit polymerem Formaldehyd: FREUNDLER, DAMOND, *C. r.* 141, 830; *Bl.* [3] 35, 110.

3. *Isobutylmagnesiumhydroxyd*  $C_4H_9OMg = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$  bzw. seine Salze  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$ . Isobutylmagnesiumchlorid gibt mit Diäthyl-disulfid  $C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$ , Äthylmercaptan und Äthyl-isobutyl-sulfid  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$  (WUYTS, *Bl.* [3] 35, 168). Reaktion von Isobutylmagnesiumhaloid mit Borsäurealkylestern: KHOTINSKY, MELAMED, *B.* 42, 3096. — Reaktion mit polymerem Formaldehyd: RAINER, *M.* 25, 1036; FOURNIER, *Bl.* [3] 35, 623; mit Isovaleraldehyd: GRIGNARD, *C.* 1901 II, 622; *A. ch.* [7] 24, 464; mit Crotonaldehyd: REIF, *B.* 41, 2739; mit Benzaldehyd: G., *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 467; KLAGES, *B.* 37, 2316; TIFFENEAU, *A. ch.* [8] 10, 354; mit Phenyl-propionaldehyd: BRACHIN, *Bl.* [3] 35, 1173. Isobutylmagnesiumbromid liefert mit Aceton neben dem Carbinol  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  ziemlich große Mengen Isopropylalkohol und Isobutylen (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 141, 300; KONOWALOW, *Zh.* 37, 911; *C.* 1906 I, 330). Reaktion mit Chloraceton: RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* 1906 I, 1584; mit 2-Methyl-pentan-4-ol: BODREUX, TABOUREY, *C. r.* 148, 1676; *Bl.* [4] 5, 813; mit Äthylidenaceton: GEY, *Bl.* [4] 3, 380. Aus Isobutylmagnesiumbromid und Cyclohexanon erhält man neben geringen Mengen 1-Isobutyl-cyclohexanol-(1) viel Cyclohexanol und Isobutylen (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 1322; 141, 299; *Bl.* [3] 33, 75; *A. ch.* [8] 10, 545). Analog reagieren 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (MURAT, *A. ch.* [8] 16, 118) und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (S., M.). Reaktion mit Acetophenon: KLAGES, *B.* 37, 2307; mit Chlordimethyläther: HAMONET, *Bl.* [4] 3, 257; mit asymm. Dichloräther  $CH_3Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ : HOUBEN, FÜHRER, *B.* 40, 4995; mit Asarylaldehyd: SZÉKI, *C.* 1909 II, 1330; mit  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -oxo-butan: SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 531; *Bl.* [4] 1, 393. — Reaktion mit Ameisensäure: ZELINSKY, *Zh.* 38, 195; *Ch. Z.* 28, 304; mit Ameisensäureäthylester: GRIGNARD, *C. r.* 132, 337; *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 475; GATTERMANN, MAFFEZZOLI, *B.* 36, 4153; mit Orthoameisensäuretriäthylester: BODREUX, *C. r.* 138, 701. Die Reaktion zwischen Isobutyl-magnesiumchlorid und disubstituiertem Formamid (Formyl-piperidin) führt zum Isovaleraldehyd (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 31, 1319, 1322, 1326). Isobutylmagnesiumbromid gibt mit trockenem essigsaurem Natrium das Methyl-isobutylketon (SALKIND, BEBURISCHWILI, *B.* 42, 4502). Isobutylmagnesiumbromid liefert bei der Einw. auf Benzoesäuremethylester oder Benzoylchlorid Isobutyl-phenyl-carbinol (SCHORIGIN, *B.* 40, 3117). Reaktion mit Kohlendioxyd: GRIGNARD, *A. ch.* [7] 24, 455. Reaktion mit Äthoxyessigsäureäthylester: BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] 31, 301, 303; mit Äthoxy-acetonitril: So., *A. ch.* [8] 9, 520. Reaktion mit dem 1-Menthylester oder 1-Bornylester der Benzoylameisensäure: MC KENZIE, *Soc.* 89, 371, 376. — Reaktion mit Phenylsenfö: SACHS, LÖVY, *B.* 36, 588; mit p-Dimethylamino-benzaldehyd: SACHS, WEIGERT, *B.* 40, 4364; SA., MICHAELIS, *B.* 39, 2165; mit Aoridinen: SENTIER, AUSTIN, CLARKE, *Soc.* 87, 1472, 1473; mit Phthalimid: BÉIS, *C. r.* 138, 988; mit Indigo: SA., KANTOROWICZ, *B.* 42, 1570; mit Kotarnin: FREUND, REITZ, *B.* 39, 2228.

Individuelles Isobutylmagnesiumjodid  $C_4H_9IMg = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot MgI$ . *Darst.* Aus Isobutyljodid und Magnesium in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin (TSCHELINZEW, *Ch. Z.* 30, 378). Wärmetönung für die Bildung aus den Elementen: TSCH., *B.* 39, 1687. — Weiße Masse. Wärmetönung der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* 39, 1684. Wärmetönung bei der Zers. der Ätherate  $C_4H_9 \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$  und  $C_4H_9 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$  durch Wasser: TSCH., *C. r.* 144, 88; *B.* 39, 1678. — Verbindung von Isobutylmagnesiumjodid mit Diäthyläther  $C_4H_9O_2IMg = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ . *B.* Ist in den Lösungen vorhanden, die aus individuellem Isobutylmagnesiumjodid in Benzol oder Benzin mit überschüssigem Äther hergestellt worden sind, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCHELINZEW, *B.* 39, 1675, 1678). Ist auch in den aus Isobutyljodid, Magnesium und überschüssigem Äther auf gewöhnlichem Wege hergestellten Lösungen enthalten, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCH., *B.* 39, 1679, 1680). Thermochemische Untersuchung der Reaktion  $C_4H_9 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ : TSCH., *B.* 39, 3670; vgl. TSCH., *B.* 39, 779. — Wärmetönung bei der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* 39, 1678.

4. *Tert. Butylmagnesiumhydroxyd*  $C_4H_9OMg = (CH_3)_3C \cdot Mg \cdot OH$  bzw. seine Salze  $(CH_3)_3C \cdot Mg \cdot Ac$ . Darstellung einer äther. Lösung von tert. Butylmagnesiumchlorid  $(CH_3)_3C \cdot MgCl$  aus tert. Butylchlorid und Magnesium in Äther bei 5–15°: BOUVEAULT, *C. r.* 138, 1108. — Durch Einw. von tert. Butylmagnesiumbromid auf tert. Butylbromid bildet

sich Hexamethyläthan (HENRY, *C. r.* 142, 1075). Die Reaktion zwischen tert. Butylmagnesiumjodid und Dimethylsulfat führt zu Tetramethylmethan (FERRARIO, FAGETTI, *G.* 38 II, 633). Tert. Butylmagnesiumhaloid liefert mit polymerem Formaldehyd wenig tert. Butylcarbinol neben Isobutylen und Polymerisationsprodukten (SAMEC, *A.* 351, 256; vgl. COURTOT, *Bl.* [3] 35, 985). Reaktion von tert. Butylmagnesiumbromid mit Acetaldehyd: HENRY, *C. r.* 142, 1075; *R.* 26, 86; vgl. DELACRE, *C.* 1906 I, 1234; mit Aceton: GRIGNARD, *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 470; HENRY, *C. r.* 143, 20; *C.* 1906 II, 748; *R.* 26, 108; mit  $\alpha,\alpha$ -Dichloraceton: WOHL, ROTH, *B.* 40, 216. Bei der Reaktion von tert. Butylmagnesiumbromid mit Benzophenon entsteht neben tert.-Butyl-diphenyl-carbinol auch Diphenylcarbinol (KONOWALOW, MILLER, TIMTSCHENKO, *Ж.* 38, 448; *C.* 1906 II, 312). Tert. Butylmagnesiumchlorid gibt bei der Einw. von Methylformiat bei  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  Trimethyläthylalkohol ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>C·CH<sub>2</sub>·OH neben etwas Trimethylacetaldehyd (BOU., *C. r.* 138, 1108). Auch bei der Einw. von N,N-Dimethyl-formamid erhält man nur eine sehr geringe Menge Trimethylacetaldehyd (BOU., *C. r.* 138, 1108; vgl. *Bl.* [3] 31, 1324). Reaktion von tert. Butylmagnesiumhaloid mit Kohlendioxyd: BOU., *C. r.* 138, 1108; mit dem l-Menthylester der Benzoylameisensäure: MC KENZIE, *Soc.* 89, 373.

## 5. Alkylmagnesiumhydroxyde $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OMg}$ .

1. *n*-Amylmagnesiumhydroxyd  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OMg} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Mg}\cdot\text{OH}$  bzw. seine Salze  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Mg}\cdot\text{Ac}$ . Reaktion mit Acetaldehyd: HENRY, DE WAEL, *C.* 1909 I, 1854; *R.* 28, 446; mit Butyraldehyd: PEETERS, *C.* 1907 I, 1398.

Individuelles *n*-Amylmagnesiumjodid  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{IMg} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgI}$ . B. Beim Erhitzen von Amyljodid mit Magnesiumpulver (SPENCER, *B.* 41, 2303). — Liefert bei der Einw. von Wasser Pentan.

2. [ $\alpha$ -Methyl-butyl]-magnesiumhydroxyd, sek. *n*-Amylmagnesiumhydroxyd  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OMg} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{Mg}\cdot\text{OH}$ . Reaktion von sek. *n*-Amylmagnesiumchlorid mit polymerem Formaldehyd: PRZEWALSKI, *Ж.* 41, 467; *C.* 1909 II, 794.

3. [ $\beta$ -Methyl-butyl]-magnesiumhydroxyd  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OMg} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Mg}\cdot\text{OH}$ . Aktive Form, d-Amylmagnesiumhydroxyd. Reaktion des d-Amylmagnesiumjodids mit Benzaldehyd: KLAGES, SAUTTER, *B.* 87, 653.

4. Tert. Amylmagnesiumhydroxyd  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OMg} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Mg}\cdot\text{OH}$  bzw. seine Salze  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Mg}\cdot\text{Ac}$ . Darst. einer äther. Lösung von tert. Amylmagnesiumchlorid aus tert. Amylchlorid und Magnesium in Äther bei  $5-15^\circ$ : BOUVEAULT, *C. r.* 138, 1108. — Reaktion zwischen tert. Amylmagnesiumbromid und Methyläthylketon: KONOWALOW, MILLER, TIMTSCHENKO, *Ж.* 38, 447; *C.* 1906 II, 312. Tert. Amylmagnesiumchlorid liefert bei der Einw. von Diäthylformamid hauptsächlich Trimethyläthyl- und l-Diäthylamino-2,2-dimethyl-butan ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ) (BOU., *C. r.* 138, 1108; vgl. *Bl.* [3] 31, 1324). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf tert. Amylmagnesiumchlorid entsteht Dimethyläthyllessigsäure (BOU.).

5. Isoamylmagnesiumhydroxyd  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OMg} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Mg}\cdot\text{OH}$  bzw. seine Salze  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Mg}\cdot\text{Ac}$ . Zur Bildung vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] 24, 453. — Isoamylmagnesiumchlorid liefert mit Jod Isoamyljodid (BODROUX, *C. r.* 135, 1350). Reaktion mit  $\text{SiCl}_4$ : MELZER, *B.* 41, 3392. — Isoamylmagnesiumbromid gibt mit Allylbromid 2-Methylhepten-(6) (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [3] 31, 841). Reaktion mit Triphenylchlormethan: GOMBERG, CONE, *B.* 39, 2964. Reaktion mit Borsäurealkylestern: KHOTINSKY, MELAMED, *B.* 42, 3096. Die Einw. von 4 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  führt zum Glykol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  (GR., *C. r.* 141, 45; *A. ch.* [8] 10, 35). Reaktion mit polymerem Formaldehyd: GRIGNARD, TISSIER, *C. r.* 134, 108; FOURNIER, *Bl.* [3] 35, 624; BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 119; mit  $\alpha,\beta$ -Dichlor-diäthyläther  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ : HOUBEN, FÜHRER, *B.* 40, 4995; mit Chloral: JOZITSCH, *Ж.* 36, 445; mit Propionaldehyd: BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 114; mit Crotonaldehyd: GR., *C.* 1901 II, 622; *A. ch.* [7] 24, 465; mit Tiglinaledehyd: ABELMANN, *B.* 40, 4590; mit Benzaldehyd: GR., *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 468; mit Aceton: GR., *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 470; mit Chloraceton: RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* 1906 I, 1584; mit Methyläthylketon: KONOWALOW, *Ж.* 36, 229; *C.* 1904 I, 1496; mit Cyclohexanon: SABATIER, MAILHE, *C. r.* 138, 1322; 141, 300; *Bl.* [3] 33, 75; *A. ch.* [8] 10, 545; mit l-Methyl-cyclohexanon-(2): MURAT, *A. ch.* [8] 16, 118; mit l-Methyl-cyclohexanon-(4): S., MA., *A. ch.* [8] 10, 561; mit Acetophenon: KLAGES, *B.* 35, 2644, 3509; mit Methyl- $\beta$ -naphthylketon: GRIGNARD, *Bl.* [3] 25, 499; *C.* 1901 II, 625; *A. ch.* [7] 24, 487. Isoamylmagnesiumbromid (2 Mol.-Gew.) liefert mit Ameisensäureäthylester (1 Mol.-Gew.) Diisoamylcarbin-formiat  $\text{HCO}_2\cdot\text{CH}[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$  (GR., *C. r.* 133, 337; *C.* 1901 II, 623; *A. ch.* [7] 24, 474): läßt man auf 2 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumbromid mindestens 2 Mol.-Gew.

Ameisensäureäthylester einwirken, so erhält man Isobutylacetaldehyd (BAYER, D. R. P. 157573; C. 1905 I, 309). Aus Isoamylmagnesiumbromid und Orthoameisensäuretriäthylester läßt sich Isobutylacetaldehyd-diäthylacetal gewinnen (TSCHITSCHIBABIN, B. 37, 188). Die Reaktion zwischen Isoamylmagnesiumchlorid und N,N-Dimethyl-formamid führt zu Isobutylacetaldehyd (BOUVEAULT, C. r. 137, 989; Bl. [3] 31, 1326). Durch Einw. von trockenem Natriumacetat auf Isoamylmagnesiumjodid erhält man Methyl-isoamyl-keton (SALKIND, BEBURSCHWILL, B. 42, 4502). Aus Essigsäureäthylester und Isoamylmagnesiumbromid wurde Methyl-diisoamyl-carbinol gewonnen (GE., C. r. 132, 338; C. 1901 II, 624; A. ch. [7] 24, 475). Die Reaktion zwischen Isoamylmagnesiumjodid und Butyronitril führt zu Propyl-isoamyl-keton (BLAISE, C. r. 133, 1218). Aus Isoamylmagnesiumbromid und Benzoesäuremethylester wurde Diisoamyl-phenyl-carbinol erhalten (SCHORIGIN, B. 40, 3116). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Isoamylmagnesiumbromid werden Diisoamyl und Isocapronsäure gebildet (GE., A. ch. [7] 24, 455). Läßt man auf das Reaktionsprodukt aus Isoamylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd Äthylmagnesiumbromid einwirken, so erhält man Diäthyl-isoamyl-carbinol ( $C_5H_{11}C(OH)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ ) und geringe Mengen Triisoamyl-carbinol (GE., C. r. 136, 153; Bl. [3] 31, 752). Die Reaktion zwischen Isoamylmagnesiumbromid und Kohlensäurediäthylester führt zu Isocapronsäureester (TSCHITSCHIBABIN, Jk. 37, 182; B. 36, 562). Läßt man 2 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Phosgen einwirken, so erhält man Diisoamylcarbinol, Triisoamylcarbinol und  $\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ , $\beta$ -diisoamyl-äthylen ( $CH_3CHCH_2CH:CHC(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$ ) (GE., C. r. 136, 816). Reaktion von Isoamylmagnesiumhaloid mit Äthoxyessigsäureäthylester: BÉHAL, SOMMELET, Bl. [3] 31, 304; SA., A. ch. [8] 9, 526; mit Äthoxyacetonitril: So., A. ch. [8] 9, 520; mit Brenztraubensäureester: GE., A. ch. [7] 27, 554; mit Lävulinsäureester: GE., A. ch. [7] 27, 561. Reaktion mit Benzalanilin: BUSCH, RINCK, B. 39, 1765; mit Phenylsenföl: SACHS, LÖVY, B. 36, 588; mit p-Dimethyl-amino-benzaldehyd: SACHS, WEIGERT, B. 40, 4365, 4367; mit MICHLERS Keton: BUSIGNIES, C. r. 149, 349; mit Äthylenoxyd: GE., Bl. [3] 29, 947. Die Einw. von Isoamylmagnesiumbromid auf Furfural führt zu Isoamyl-furyl-carbinol (Syst. No. 2382) (GE., C. 1901 II, 623; A. ch. [7] 24, 468). Reaktion mit Phthalimid: BÉIS, C. r. 136, 988; mit Indigo: SACHS, KANTOROWICZ, B. 42, 1571; mit N-Methyl- und N-Äthyl-saccharin: SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, B. 37, 3261, 3267.

Individuelles Isoamylmagnesiumjodid  $C_5H_{11}Mg = C_5H_{11} \cdot MgI$ . Darst. Aus Isoamyljodid und Magnesium in Benzol, bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin (TSCHILINZEW, Ch. Z. 30, 378; s. auch SPENCER, B. 41, 2303; Sp., CREWDSON, Soc. 93, 1824). Wärmetönung für die Bildung aus den Elementen: TSCH., B. 39, 1687. — Weiße Masse. Liefert mit Wasser Isopentan (Sp., B. 41, 2303; Sp., Ch., Soc. 93, 1824). Wärmetönung der Zers. mit Wasser: TSCH., B. 39, 1684. Wärmetönung bei der Zers. der Ätherate  $C_5H_{11} \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$  und  $C_5H_{11} \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$  durch Wasser: TSCH., C. r. 144, 88; B. 39, 1678. — Verbindung von Isoamylmagnesiumjodid mit Diäthyläther  $C_5H_{11}O_2Mg = C_5H_{11} \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ . B. Durch Einw. von Mg auf Isoamyljodid und überschüssigen Äther im Wasserstoffstrom und Abdestillieren des überschüssigen Äthers im Wasserstoffstrom bei 40–60° (TSCH., Jk. 38, 583; C. 1906 II, 1483; B. 39, 777). Ist in den Lösungen enthalten, die aus individuellem Isoamylmagnesiumjodid in Benzol oder Benzin und überschüssigem Äther dargestellt worden sind, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCH., B. 39, 1675, 1678). Thermochemische Untersuchung über die Bildung der Verbindung  $C_5H_{11} \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ : TSCH., B. 39, 3671; 39, 776, 779. — Wärmetönung der Zers. mit Wasser: TSCH., B. 39, 1678.

## 6. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_6H_{14}OMg$ .

1. *n*-Hexylmagnesiumhydroxyd  $C_6H_{14}OMg = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ . Reaktion von *n*-Hexylmagnesiumjodid mit Propionaldehyd: GÉRARD, C. 1907 I, 1398.

2. *Sek. n*-Hexyl-magnesiumhydroxyd  $C_6H_{14}OMg = C_6H_{13} \cdot Mg \cdot OH$ . B. Bei der Einw. von Magnesium auf sek. Hexyljodid entsteht neben sek. Hexylmagnesiumjodid reichlich  $C_6H_{13}$  (GREGNARD, C. r. 132, 836; A. ch. [7] 24, 453). — Reaktion zwischen sek. Hexylmagnesiumchlorid und polymerem Formaldehyd: ZELINSKY, PRZEWALSKI, Jk. 40, 1116; C. 1908 II, 1856.

3. *Isohexylmagnesiumhydroxyd*  $C_6H_{14}OMg = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ . Reaktion des Isohexylmagnesiumbromids mit Acetaldehyd und mit Methyl- $\alpha$ -chloräthyl-äther: BURLINS, C. 1909 I, 832; R. 28, 115, 117.

7. *n*-Heptylmagnesiumhydroxyd  $C_7H_{16}OMg = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ . Reaktion des *n*-Heptylmagnesiumbromids mit Acetaldehyd: VAN GYSEGEM, C. 1907 I, 530; mit Methyl- $\alpha$ -chloräthyl-äther: v. G., C. 1907 I, 530.

8. Sek. n-Octyl-magnesiumhydroxyd  $C_8H_{18}OMg = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3) \cdot Mg \cdot OH$ . Reaktion von sek. n-Octylmagnesiumjodid mit 1-Methyl-cyclohexanon-(4): SARATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 10, 562.

Individuelles sek. n-Octyl-magnesiumjodid  $C_8H_{17}IMg = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3) \cdot MgI$ . B. Man erhitzt 10 g sek. n-Octyljodid mit 1 g Magnesium kurze Zeit (SPENCER, CREWDSON, *Soc.* 98, 1824). — Weiße krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Äther. Mit Wasser wird Octan entwickelt.

## 2. Verbindung $C_nH_{2n-1} \cdot Mg \cdot OH$ , Hydroxymagnesium-alken, Alkenylmagnesiumhydroxyd.

Allylmagnesiumhydroxyd  $C_3H_5OMg = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$  bzw. seine Salze  $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$ . Über Konstitution und Bildung der Allylmagnesiumhaloide vgl.: GRIGNARD, *A. ch.* [7] 24, 450, 451; ZELTNER, *J. pr.* [2] 78, 121 Anm. Über Synthesen mit Allylhaliden und Magnesium in Äther s. bei Allylbromid. Bd. I, S. 201 und Allyljodid, Bd. I, S. 202.

## 3. Verbindungen $C_nH_{2n-3} \cdot Mg \cdot OH$ , Hydroxymagnesium-alkine, Alkynylmagnesiumhydroxyde.

Äthynylmagnesiumbromid  $C_2HBrMg = HC \equiv C \cdot MgBr$  s. Acetylenmagnesiumbromid, Bd. I, S. 242.

Propynylmagnesiumbromid  $C_3H_3BrMg = CH_3 \cdot C \equiv C \cdot MgBr$  s. Allylenmagnesiumbromid, Bd. I, S. 247.

Heptylmagnesiumbromid  $C_7H_{11}BrMg = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C \equiv C \cdot MgBr$ . Vgl. darüber Bd. I, S. 257, Zeile 2 bis 5 v. o.

# B. Bis-hydroxymagnesium-kohlenwasserstoffe.

## 1. Verbindungen $C_nH_{2n}(Mg \cdot OH)_2$ .

1. Pentamethylen-bis-magnesiumbromid  $C_5H_{10}Br_2Mg_2 = BrMg \cdot [CH_2]_5 \cdot MgBr$ . B. Aus 1,5-Dibrom-pentan und Magnesium in Äther; daneben scheint etwas Dekamethylen-bis-magnesiumbromid zu entstehen (GRIGNARD, VIGNON, *C. r.* 144, 1359; vgl. v. BRAUN, *B.* 40, 4065; *C.* 1909 II, 1993). — Die Einw. von Aceton führt zum Glykol  $(CH_2)_5C(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot C(OH)(CH_2)_5$  (v. B.). Mit Diacetyl erhält man 1,2-Dimethyl-cycloheptandiol-(1,2) (G., V.), mit Essigester 1-Methyl-cyclohexanol-(1) und etwas Tetrahydrotoluol (?) (G., V.), mit trockenem Kohlendioxyd Cyclohexanon (Hauptprodukt) und Pimelinsäure (G., V.).

2. Über Bildung von Hexamethylen-bis-magnesiumbromid  $C_6H_{12}Br_2Mg_2 = BrMg \cdot [CH_2]_6 \cdot MgBr$  aus 1,3-Dibrom-propan und Magnesium s. ZELINSKY, GUTT, *B.* 40, 3050.

## 2. Verbindung $C_nH_{2n-4}(Mg \cdot OH)_2$ .

Acetylen-bis-magnesiumbromid  $C_2Br_2Mg_2 = BrMg \cdot C \equiv C \cdot MgBr$  s. Bd. I, S. 242, Z. 6 v. o.

## C. Hydroxymagnesium-derivate der Oxy-Verbindungen.

### 1. Hydroxymagnesium-derivate des Propanols-(1) $C_3H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

$\gamma$ -Methoxy-propylmagnesiumjodid  $C_4H_9OIMg = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgI$ . B. Durch Einw. von Magnesium auf den Methyl- $[\gamma$ -jod-propyl]-äther in Gegenwart von Äther (HAMONET, *C. r.* 138, 976; *Bl.* [3] 33, 528). — Die Reaktion mit Bromdimethyläther führt zu  $\alpha, \delta$ -Dimethoxy-butan (H., *C. r.* 138, 977; *Bl.* [3] 33, 528). Mit wasserfreiem Chloral erhält man die Verbindung  $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$  (H., *C. r.* 142, 210). Ameisensäureäthylester liefert  $\delta$ -Oxy- $\alpha, \eta$ -dimethoxy-heptan, daneben wenig  $\alpha, \xi$ -Dimethoxy-hexan und  $\gamma$ -Methoxy-butyraldehyd (?) (H., *C. r.* 141, 1244; 144, 1218).

$\gamma$ -Isoamyloxy-propylmagnesiumjodid  $C_8H_{17}OIMg = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgI$ . Liefert mit Methylenjodid geringe Mengen [ $\delta$ -Jod-butyl]-isoamyl-äther (HAMONET, *Bl.* [3] 33, 526). Mit Brommethyl-isoamyl-äther erhält man  $\alpha, \delta$ -Di-isoamyloxy-butan (H., *C. r.* 138, 977; *Bl.* [3] 33, 528).

### 2. Hydroxymagnesium-derivat des Butanols-(1) $C_4H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

$\delta$ -Isoamyloxy-butylmagnesiumbromid  $C_9H_{19}OBrMg = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgBr$ . Liefert mit Brommethyl-isoamyl-äther  $\alpha, \epsilon$ -Di-isoamyloxy-pentan (HAMONET, *C. r.* 138, 977; *Bl.* [3] 33, 529).

### 3. Hydroxymagnesium-derivat des Pentanols-(1) $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

$\epsilon$ -Isoamyloxy-n-amyloxy-magnesiumbromid  $C_{10}H_{21}OBrMg = C_6H_{13} \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot MgBr$ . Vgl. darüber H., *C. r.* 138, 976; *Bl.* [3] 33, 530.

### 4. Hydroxymagnesium-derivate des Hexanols-(1) $C_6H_{14}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

$\xi$ -Methoxy-n-hexylmagnesiumbromid  $C_7H_{15}OBrMg = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot MgBr$ . Die Reaktion mit Bromdimethyläther führt zum  $\alpha, \eta$ -Dimethoxy-heptan (DIONNEAU, *C. r.* 145, 128).

$\xi$ -Äthoxy-n-hexylmagnesiumjodid  $C_8H_{17}OIMg = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot MgI$ . Liefert mit Jodmethyl-äthyl-äther  $\alpha, \eta$ -Diäthoxy-heptan (DI., *C. r.* 142, 92).

## D. Hydroxymagnesium-derivat einer Oxo-Verbindung.

[ $\delta$ -Aceto-butyl]-magnesiumjodid  $C_6H_{11}OIMg = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgI$ . Das aus Methyl- $[\delta$ -jod-butyl]-keton (Bd. I, S. 690) durch Magnesium in Äther entstehende Produkt liefert bei der Zers. mit verd. Essigsäure 1-Methyl-cyclopentanol-(1) (ZELINSKY, MOSER, *B.* 35, 2685).

## E. Hydroxymagnesium-derivate der Carbonsäuren.

### 1. Hydroxymagnesium-derivate der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$ .

[Carbomethoxy-methyl]-magnesiumbromid  $C_3H_5O_2BrMg = BrMg \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen vom Bromessigsäuremethylester mit Magnesium, neben Bernsteinsäuredimethylester (SPENCER, CREWDSON, *Soc.* 98, 1823, 1826). — Liefert bei der Zersetzung mit Wasser Essigsäuremethylester.

[Carbäthoxy-methyl]-magnesiumhydroxyd  $C_4H_9O_2Mg = HO \cdot Mg \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , bzw. seine Salze  $Ac \cdot Mg \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Reaktion von Magnesium mit Chloroessigsäure-äthylester: R. MEYER, TÖGEL, A. 347, 80; TINGLE, GOBSLINE, Am. 37, 493; mit Bromessigsäure: R. M., T., A. 347, 76, 90; STOLLÉ, B. 41, 955; ZELTNER, J. pr. [2] 78, 110; mit Jodessigsäure: SCHRÖTER, B. 37, 1092; vgl. auch TIFFENEAU, C. r. 138, 986.

## 2. Hydroxymagnesium-derivate der Propansäure $C_3H_7O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

[ $\alpha$ -Carbäthoxy-äthyl]-magnesiumbromid  $C_5H_9O_2BrMg = BrMg \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Über die Reaktion von  $\alpha$ -Brom-propionsäureester mit Magnesium vgl.: R. MEYER, TÖGEL, A. 347, 81; R. MEYER, BOCK, A. 347, 95; ZELTNER, B. 41, 590; J. pr. [2] 78, 111.

[ $\beta$ -Carbäthoxy-äthyl]-magnesiumjodid  $C_5H_9O_2IMg = IMg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Die Einw. von Benzoylbromid auf das aus  $\beta$ -Jod-propionsäureester durch Magnesium in Äther entstehende Produkt führt zu  $\beta$ -Benzoyl-propionsäureester (R. MEYER, TÖGEL, A. 347, 75, 87).

## 3. Hydroxymagnesium-derivate der Carbonsäuren $C_4H_9O_2$ .

### 1. Hydroxymagnesium-derivat der Butansäure $C_4H_9O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

[ $\alpha$ -Carbäthoxy-propyl]-magnesiumbromid  $C_6H_{11}O_2BrMg = BrMg \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Reaktion von Magnesium mit  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester (ZELTNER, B. 41, 591; J. pr. [2] 78, 116).

### 2. Hydroxymagnesium-derivat der Methylpropansäure $C_4H_9O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$ .

[ $\alpha$ -Carbäthoxy-isopropyl]-magnesiumbromid  $C_6H_{11}O_2BrMg = BrMg \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Reaktion von Magnesium mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-äthylester: SALKIND, Z. 38, 100; C. 1906 II, 315; ZELTNER, REFORMATSKI, Z. 38, 105; C. 1906 II, 316; Z. 41, 592; J. pr. [2] 78, 97, 105.

## 4. Hydroxymagnesiumderivat der 2-Methyl-butansäure-(4) $C_5H_{11}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

[ $\alpha$ -Carbäthoxy-isobutyl]-magnesiumbromid  $C_7H_{13}O_2BrMg = (CH_3)_2CH \cdot CH(MgBr) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Reaktion von Magnesium mit  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure-äthylester: ZELTNER, B. 41, 594; J. pr. [2] 78, 118.

# XXXII. C-Calcium-Verbindung.

Äthylcalciumjodid  $C_2H_5ICa = C_2H_5 \cdot CaI$ . Verbindung mit Diäthyläther  $C_6H_{12}OICa = C_2H_5 \cdot CaI + (C_2H_5)_2O$ . B. Aus Äthyljodid und Calcium in Äther (BECKMANN, B. 38, 905). — Amorphes Pulver. Ziemlich luftbeständig. Schwer löslich in Äther. Entwickelt mit Wasser Äthan.

## XXXIII. C-Zink-Verbindungen.

### 1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot ZnH$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

#### 1. Verbindung $CH_3Zn = CH_3 \cdot ZnH$ .

**Zinkdimethyl, Zinkmethyl**  $C_2H_4Zn = (CH_3)_2Zn$ . *B.* Durch Erhitzen von Methyljodid mit überschüssigem Zink im geschlossenen Rohr auf  $150-160^\circ$  (FRANKLAND, *A.* 85, 347). Durch Erhitzen von Methyljodid in Äther mit Zink in einem kupfernen Digestor auf  $100^\circ$  und Destillation des Reaktionsproduktes (FR., *A.* 111, 63; vgl. WANKLYN, *Soc.* 13, 126). Durch Erhitzen von Methyljodid mit angeätzten Zinkgranalien im schmiedeeisernen Digestor auf  $100^\circ$  und Destillation des Reaktionsproduktes (BUTLEROW, *A.* 144, 2). Aus Methyljodid und Zink entsteht zunächst als intermediäres Reaktionsprodukt Methylzinkjodid  $CH_3 \cdot ZnI$ , welches durch Destillation unter Bildung von Zinkdimethyl und  $ZnI_2$  zersetzt wird (vgl.: FR., 95, 36; W., *Soc.* 13, 125; FILETI, CANTALUPO, *G.* 22 II, 388; LACHMAN, *Am.* 24, 33, 34). — Beim Erhitzen von Quecksilberdimethyl mit Zink in geschlossenem Rohr auf  $120^\circ$  (FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* 17, 30; *A.* 130, 118).

*Darst.* Man erwärmt Methyljodid mit durch Schwefelsäure angeätzten trocknen Zinkspänen [oder mit Zinkstaub (vgl. SIMONOWITSCH, *Ж.* 31, 40; *C.* 1899 I, 1066) oder mit Zinkstaub und Zinkspänen (vgl. WOROBYEW, *Ж.* 31, 45; *C.* 1899 I, 1067)] in einer eisernen Flasche, die mit einem Rückflußkühler verbunden ist, 6 bis 9 Tage auf ca.  $50^\circ$ ; das obere Ende des Kühlers ist mit einem ca. 46 cm in Quecksilber eintauchenden Rohr verbunden. Nach beendeter Reaktion destilliert man über freiem Feuer in einem  $CO_2$ -Strom das Zinkdimethyl ab (FRATJEW, *Ж.* 27, 364; *J. pr.* [2] 53, 275). — Man erhitzt 120 Tle. Methyljodid, 90 Tle. Zinkfeile, 100 Tle. 1%iges Natriumamalgam und einige Tropfen Essigäther im Glaskolben am aufrechten Kühler (welcher mit einem 40 cm tief in Quecksilber eintauchenden Ableitungsröhre versehen ist) auf  $45^\circ$  und dann auf  $90^\circ$ , bis der Kolbeninhalt (nach etwa 36 Stunden) erstarrt ist, und destilliert schließlich aus dem Ölbad (LADENBURG, *A.* 173, 147). WAGNER (*J. pr.* [2] 44, 261 Anm.) verwendet zur Darstellung des Zinkdimethyls nach LADENBURGS Verfahren einen kupfernen Kessel und destilliert aus dem Ölbad bei möglichst niedriger Temperatur. — Über die Herstellung eines zur Bereitung von Zinkdialkylen geeigneten Zink-Kupfer-Paares vgl. bei der Darst. des Zinkdiäthyls, S. 673. — Über einen Apparat zur Destillation von Zinkdimethyl in einer  $CO_2$ -Atmosphäre vgl.: KAULFUSS, *B.* 20, 3104.

Zinkdimethyl ist eine farblose Flüssigkeit von widrigem Geruch (FR., *A.* 85, 353). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-40^\circ$  (HAASE, *B.* 26, 1053). Kp:  $46^\circ$  (FR., *Du.*, *A.* 130, 119).  $D_{20}^{20}$ : 1,386 (FR., *Du.*). Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* 4, 80. — Entzündet sich an der Luft (FR., *A.* 85, 347). Bei allmählichem Zutritt von Luft zu Zinkdimethyl entsteht eine campherartig riechende, krystallinische Masse, welche hauptsächlich Methylzinkmethylat  $CH_3 \cdot Zn \cdot O \cdot CH_3$  (S. 676) und vielleicht etwas Zinkmethylat  $Zn(O \cdot CH_3)_2$  enthält (BUTLEROW, *Z.* 1864, 403; *J.* 1864, 467). Zinkdimethyl zersetzt sich mit Wasser sofort in Methan und Zinkhydroxyd (FR., *A.* 85, 354). Durch Einw. von  $SO_2$  auf eine äther. Lösung von Zinkdimethyl entsteht methansulfinsaures Zink (HOBSON, *A.* 106, 288). Bei der Einw. von Stickoxyd auf Zinkdimethyl entsteht das Zinksalz des Methylnitrosohydroxylamins (S. 566–567), das sich mit Zinkdimethyl zu einer Verbindung  $Zn(CH_3)_2 + Zn(CH_3O_2N_2)_2$  (S. 672) vereinigt (FR., *A.* 99, 369). Mit Phosphortrichlorid erhält man aus Zinkdimethyl eine



Verbindung von  $\text{ZnCl}_2$  mit Trimethylphosphin (CAHOUS, A. W. HOFMANN, *C. r.* **41**, 832; *J.* **1855**, 537; *A.* **104**, 29); mit Arsenrichlorid Trimethylarsin (C., A. W. H., *C. r.* **41**, 834; *J.* **1855**, 538), mit Siliciumtetrachlorid Siliciumtetramethyl (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **19**, 360; *A.* **136**, 203), mit Bleichlorid Bleitetramethyl (CAHOUS, *A.* **122**, 67). Bei der Reaktion von Zinkdimethyl mit tert. Butyljodid (Lwow, *Z.* **1870**, 520), oder mit Acetonchlorid ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ , L., *Z.* **1871**, 257) entsteht Tetramethylmethan. Die Einw. von Zinkdimethyl auf 1-Brom-1-nitro-äthan führt zu 2-Nitro-propan (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 352). Bei der Einw. von wenig Methylalkohol auf Zinkdimethyl erhält man Methylzinkmethylat  $\text{CH}_3 \cdot \text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  und  $\text{CH}_4$ ; mit überschüssigem Methylalkohol entstehen Zinkmethylat  $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$  und  $\text{CH}_4$  (BUTLEROW, *J.* **1864**, 467), mit Äthylalkohol Zinkäthylat  $\text{Zn}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{CH}_4$  (TOLKATSCHEW, *Æ.* **33**, 470; *C.* **1901** II, 1200). Die Reaktion mit Orthokieselsäuretetraäthylester führt zu Methylzinkäthylat  $\text{CH}_3 \cdot \text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  und Methylmonosilanorthosäure-triäthylester (S. 629) (LADENBURG, *A.* **173**, 148). Aus Zinkdimethyl und Chloral erhält man Trichlor-isopropylalkohol  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **210**, 77); analog verläuft die Reaktion mit Butyrchloral (G.-T., *A.* **223**, 149). Zinkdimethyl wirkt auf Aceton nur wasserentziehend; es entstehen Mesityloxyd und höhere Kondensationsprodukte (PAWLOW, *A.* **188**, 133). Bei der Einw. auf Malonester erfolgt Alkoholentziehung, und es entsteht Phloroglucindicarbonsäurediäthylester (LANG, *B.* **19**, 2938; vgl. MOORE, *Soc.* **85**, 165). Zinkdimethyl reagiert mit Acetylchlorid unter Bildung eines Produktes, das bei Zers. mit Wasser Aceton liefert; wendet man das Zinkdimethyl im Überschuß an und läßt vor der Zers. mit Wasser längere Zeit stehen, so erhält man Trimethyl-carbinol (FREUND, *A.* **118**, 12; BUTLEROW, *Z.* **1864**, 385, 405; **1865**, 614; *A.* **144**, 2; s. dazu PAWLOW, *A.* **188**, 106, 114, 118). Mit Chlorameisensäure-äthylester entstehen  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , und  $\text{ZnCl}_2$  (BUTLEROW, *Z.* **1863**, 486; *J.* **1863**, 474). Einw. auf Chlorameisensäuremethyl ester: BU., *Z.* **1863**, 487; *J.* **1863**, 474. Die Reaktion mit Phosgen führt zu Trimethylcarbinol (BU., *Z.* **1863**, 490; **1864**, 385, 405; *J.* **1863**, 475; **1864**, 496). Bei der Einw. von Zinkdimethyl auf Diäthylzinndijodid entsteht Zinndimethyldiäthyl ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$  (FRANKLAND, *A.* **111**, 50), bei der Einw. auf Triäthylzinndijodid entsteht Zinnmethyltriäthyl ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Sn} \cdot \text{CH}_3$  (CAHOUS, *A.* **122**, 60). Mit Methylquecksilberjodid entsteht Quecksilberdimethyl neben  $\text{ZnI}_2$  (BUCKTON, *A.* **109**, 222).

Verbindung von Zinkdimethyl mit dem Zinksalz des Methylnitrosohydroxylamins (S. 566—567)  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{N})_2$ . B. Durch Einw. von Stickoxyd auf Zinkdimethyl (FRANKLAND, *A.* **99**, 369). — Nadein. Oxydiert sich rasch an der Luft und entzündet sich, in größeren Mengen der Luft ausgesetzt. Zersetzt sich sofort mit Wasser unter Entwicklung von Methan; die wäßr. Lösung liefert mit Kohlensäure das Zinksalz des Methylnitrosohydroxylamins  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O}_2\text{N})_2$ .

## 2. Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{Zn} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ZnH}$ .

**Zinkdiäthyl, Zinkäthyl**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Zn} = \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *Bildung.* Beim Erhitzen von Äthyljodid mit überschüssigem Zink im geschlossenen Rohr auf 150—160° (FRANKLAND, *A.* **85**, 360). Durch Erhitzen von Äthyljodid in Äther mit Zinkkörnern im kupfernen Digestor auf 130° und Destillation des Reaktionsproduktes (F., *A.* **95**, 33). Man erhitzt Äthyljodid und Zinkfeile im Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Aufhören des Rückflusses und destilliert dann das Reaktionsprodukt (WICHELHAUS, *A.* **152**, 321). Man läßt Äthyljodid in Äther mit angeätzten Zinkkörnern 6 Stunden stehen, erwärmt dann 6 Stunden im Wasserbade und destilliert (PEBAL, *A.* **118**, 23; **122**, 105). Man erhitzt Äthyljodid mit Zinkstaub und Zinkspänen am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß auf 80—96°, bis das Zurückfließen beendet ist, und destilliert (SSIMONOWITSCH, *Æ.* **31**, 38; *C.* **1899** I, 1066). Man erhitzt Äthyljodid mit Zinknatrium im Wasserbade am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß bis zum Festwerden und destilliert (RIETH, BEILSTEIN, *A.* **123**, 246; **126**, 248); man kann auch ein Gemenge von 10 Th. Zinkspänen und 1 Th. Zinknatrium verwenden (ALEXEEJEW, BEILSTEIN, *C. r.* **58**, 171; *Bl.* [2] **2**, 51; *J.* **1864**, 469; vgl. BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 350). Man erhitzt Äthyljodid mit Zink, welches durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser granuliert wurde, und etwas Zinkdiäthyl in Äther am Rückflußkühler im Wasserbade ca. 2½ Stdn., bis kein Rückfließen mehr erfolgt, und destilliert (CHAPMAN, *Z.* **1867**, 74). Man erhitzt Äthyljodid mit Zink oder Zinknatrium und etwas Zinkdiäthyl im Wasserbade; die Reaktion ist in ca. ½ Stunde beendet; man destilliert dann das Reaktionsprodukt (RATHKE, *A.* **152**, 220). Man läßt Äthyljodid, Zinkspäne und etwas Zinkdiäthyl in geschlossenem Gefäß bei gewöhnlicher Temp. ca. 1 Woche stehen und destilliert dann im Ölbad (FILETI, CANTALUPO, *G.* **22** II, 387). Aus Äthyljodid und Zink entsteht zunächst Äthylzinkjodid  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ZnI}$ , welches durch Destillation unter Bildung von Zinkdiäthyl und  $\text{ZnI}_2$  zersetzt wird (vgl.: FR., *A.* **95**, 36; FI., *CA.*, *G.* **22** II, 388; LACHMAN, *Am.* **24**, 33, 34). — Zinkdiäthyl entsteht auch durch Erhitzen von Quecksilberdiäthyl  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , mit Zink in geschlossenem Gefäß auf 100° (FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* **17**, 31; *A.* **130**, 120).

*Darst.* Man mischt in einem Glasrohr 100 Tle. Zinkstaub mit 12 Tln. möglichst fein gepulvertem Kupferoxyd und erhitzt ca. 20 Minuten in einem Verbrennungssofen unter Durchleiten von Wasserstoff, indem man das Rohr öfters um 90° dreht; ist nach dieser Zeit die Reduktion beendet, so läßt man im Wasserstoffstrom erkalten, füllt das entstandene Pulver in einer dünnen Schicht in einen EYLENMEYER-Kolben von 500 ccm Inhalt (für 150 g bis 250 g der Legierung), fügt die gleiche Menge Äthyljodid hinzu und erwärmt, nachdem man den Kolben mit einem langen Rückflußkühler versehen hat, auf dem Wasserbade, bis kein Äthyljodid mehr zurücktropft, was 30–60 Minuten erfordert; alsdann verbindet man den Kolben mit einem Kohlendioxyd-Behälter und einem als Rezipienten dienenden Fraktionierkolben, vertribt durch einen CO<sub>2</sub>-Strom die Luft aus dem Apparat, erhitzt in einem Ölbad auf 180–220° und fraktioniert in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (LACHMAN, *Am.* 24, 32; vgl. GLADSTONE, *TRIBE, Soc.* 35, 571).

Apparat zur Destillation von Zinkdiäthyl: KAULFUSS, *B.* 20, 3104; SCHON, *J. pr.* [2] 51, 100.

Über Vorsichtsmaßregeln bei Manipulationen mit Zinkdiäthyl s. LACHMAN, *Am.* 24, 36.

*Physikalische Eigenschaften.* Zinkdiäthyl ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die sich an der Luft entzündet (FRANKLAND, *A.* 95, 42). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei –28° (HAASE, *B.* 26, 1053). Kp: 118° (FR., *A.* 95, 39). D<sup>o</sup>: 1,245 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293); D<sup>18</sup>: 1,182° (FR., *A.* 95, 39). Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* 4, 80. Molekularrefraktion und -dispersion: GL., *Soc.* 59, 296. Bildungswärme: GUNTZ, *J.* 1887, 242.

*Chemisches Verhalten.* Im Chlorgase entzündet sich das Zinkdiäthyl (F., *A.* 95, 51). Brom und Jod wirken heftig ein; mäßigt man die Reaktion durch Anwendung einer stark abgekühlten äther. Lösung von Zinkdiäthyl, so entstehen Äthylbromid und Zinkbromid bezw. Äthyljodid und Zinkjodid (FR., *A.* 95, 49, 51). — Zinkdiäthyl entzündet sich an der Luft (FR., *A.* 95, 42). Eine Lösung von Zinkdiäthyl in Ligroin scheidet beim Einleiten von Luft die Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·Zn·O·O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> als weißes Pulver ab, das beim Erhitzen verpufft, mit verd. Schwefelsäure kein Äthan, sondern Alkohol liefert und aus angesäuerter Jodkaliumlösung bei Luftabschluß Jod abscheidet (V. MEYER, DEMUTH, *B.* 23, 396; vgl.: FR., *A.* 95, 42; FR., DUPPA, *A.* 135, 30). Reaktion von Schwefel mit Zinkdiäthyl: FR., *A.* 95, 52. — Wasser zersetzt das Zinkdiäthyl äußerst heftig in Zinkhydroxyd und Äthan (FR., *A.* 85, 360; 95, 53). — Schwefeldioxyd bildet mit Zinkdiäthyl in Äther äthansulfinsaures Zink (WISCHIN, *A.* 139, 367; vgl. HOBSON, *A.* 102, 76); auch bei der sehr heftig unter starker Verkohlung verlaufenden Reaktion mit Schwefeltrioxyd wird Äthansulfinsäure gebildet (WI., *A.* 139, 365). — Trocknes Ammoniakgas, in äther. Zinkdiäthyl geleitet, fällt amorphes Zinkamid Zn(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (FR., *J. pr.* [1] 73, 35; *J.* 1857, 418). Einw. von Jodstickstoff auf Zinkdiäthyl: SILBERRAD, *Soc.* 87, 59. Eine äther. Lösung von Zinkdiäthyl gibt mit Stickoxyd das Zinksalz des Äthylnitrosohydroxylamins (S. 569), das sich mit Zinkdiäthyl zu der Verbindung Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (S. 675) vereinigt (FR., *A.* 99, 345). — Phosphorchlorid liefert mit Zinkdiäthyl eine Verbindung von Triäthylphosphin mit Zinkchlorid (CAHOUS, A. W. HOFMANN, *C. r.* 41, 832; *J.* 1855, 537; *A.* 104, 7; *A. Spl.* 1, 2). Arsenichlorid liefert Triäthylarsin (CA., A. W. HO., *C. r.* 41, 834; *J.* 1855, 538; A. W. HO., *A.* 103, 357). Mit Antimontrichlorid entsteht Triäthylstibin (A. W. HO., *A.* 103, 357). Mit Siliciumtetrachlorid erhält man Siliciumtetraäthyl (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 19, 335; *A.* 127, 31), mit Zinnchlorür Zinntetraäthyl (FRANKLAND, LAWRENCE, *Soc.* 35, 130), mit Bleichlorid Bleitetraäthyl (BUCKTON, *A.* 109, 223; 112, 226; FR., *LA.*, *Soc.* 35, 244). Mit Mercurochlorid oder Mercurichlorid erhält man Quecksilberdiäthyl Hg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (BUC., *A.* 109, 219; *J.* 1858, 390). Cuprichlorid reagiert mit Zinkdiäthyl unter Entwicklung von Äthan, Butan, Äthylen und Abscheidung von metallischem Kupfer (WANKLYN, CARIUS, *A.* 120, 69); ähnlich verläuft die Reaktion mit Silberchlorid (BUC., *A.* 109, 225; WAN., CA., *A.* 120, 70), Ferrojodid (WAN., CA., *A.* 120, 71) und Zirkoniumchlorid (HINSBERG, *A.* 239, 254). Reaktion mit Titanetetrachlorid: PATERNO, PERATONER, *B.* 22, 467.

Die Reaktion von Zinkdiäthyl mit tert. Butyljodid führt zu Trimethyläthylmethan (GORJAINOW, *A.* 185, 107). Mit Vinylbromid entsteht α-Butylen (WURTZ, *A.* 152, 22; vgl. CHAPMAN, *Soc.* 20, 28; *A.* 144, 255). Bei der Reaktion zwischen Zinkdiäthyl und Äthyljodid entstehen Äthylen, Propylen, Pentan, Diallyl CH<sub>2</sub>:CH·CH<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>:CH:CH<sub>2</sub>, ein Kohlenwasserstoff C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, der wahrscheinlich als Penten-(1) aufzufassen ist, und andere Kohlenwasserstoffe (WURTZ, *A.* 123, 203; 127, 55; 148, 136; vgl. WAGNER, SAIZEW, *A.* 179, 304). Die Reaktion mit Methylenjodid führt zu Butan und Äthylen (Lwow, *Ж.* 3, 170; *Z.* 1871, 258; *J.* 1871, 419). Mit Chloroform erhält man ein Amylen, wahrscheinlich CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>:CH:CH·CH<sub>3</sub>, daneben entsteht etwas Propylen (RIETH, BEILSTEIN, *A.* 124, 245). Mit Bromoform entstehen Propylen und Äthylbromid (ALEKSEJEW, BEI., *Bl.* [2] 2, 52; *J.* 1864, 470). Mit Tetrachlormethan entstehen Äthylen und Propylen (RIETH, BEI., *A.* 124, 242). — Zinkdiäthyl reagiert lebhaft auf Nitrosobenzol; als Hauptprodukte entstehen Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol

(LACHMAN, *Am. 21*, 437, 442; *Am. Soc. 23*, 901). Zinkdiäthyl reagiert mit primären und sekundären Nitroparaffinen  $R \cdot CH_2 \cdot NO_2$  bzw.  $RR'CH \cdot NO_2$  unter Entwicklung von Äthan und liefert bei nachheriger Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser höhere Nitroparaffine  $R \cdot CH(NO_2) \cdot C_2H_5$  bzw.  $RR'C(NO_2) \cdot C_2H_5$  und Dialkyl-hydroxylamine  $R \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$  bzw.  $RR'C(C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$ ; so erhält man mit Nitroäthan das 2-Nitro-butan  $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot C_2H_5$  und N-Äthyl-N-sek.-butylhydroxylamin  $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$ , mit 2-Nitro-propan das 2-Nitro-2-methyl-butan  $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot C_2H_5$  und N-Äthyl-N-tert.-amylhydroxylamin  $(CH_3)_2C(C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$  (BEWAD, *J. pr.* [2] 63, 96, 193; vgl. dazu: LACHMAN, *Am. Soc. 23*, 897; MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B. 34*, 2499). Über die Reaktion mit Nitrobenzol s.: LACHMAN, *Am. 21*, 439, 445; *Am. Soc. 23*, 901; BEWAD, *J. pr.* [2] 63, 238. Aus Zinkdiäthyl und 1-Brom-1-nitro-äthan erhält man 2-Nitro-butan (BEWAD, *JK. 20*, 133; *J. pr.* [2] 48, 356). — Zinkdiäthyl wirkt auf hydroxylhaltige organische Verbindungen unter Gasentwicklung ( $C_2H_4$ ) ein; das Ausbleiben dieser Reaktion kann als Beweis für Abwesenheit von OH-Gruppen betrachtet werden (JAPP, WILCOCK, *Soc. 37*, 665 Anm.; JAPP, MILLER, *Soc. 39*, 224 Anm.). Über die Einw. von Äthylalkohol auf Zinkdiäthyl vgl.: LISSENKO, *J. 1864*, 470; DEMUTH, MEYER, *B. 23*, 398. Die Reaktion von Zinkdiäthyl auf Alkylnitrite  $R \cdot O \cdot NO$  führt zur Bildung von Diäthylhydroxylamin  $(C_2H_5)_2N \cdot OH$  und des Alkohols  $R \cdot OH$  (BEWAD, *J. pr.* [2] 63, 95). Beim Erwärmen von Zinkdiäthyl mit Salpetersäureisooamylester tritt eine äußerst heftige Explosion ein (CHAPMAN, SMITH, *Soc. 21*, 178; *J. 1868*, 426). Die Reaktion mit Orthokieselsäuretetraäthylester und Natrium führt zu Triäthylmonosilan  $SiH(C_2H_5)_3$ , Tetraäthylmonosilan  $Si(C_2H_5)_4$ , Triäthylmonosilanoläthyläther  $(C_2H_5)_3Si \cdot O \cdot C_2H_5$ , dem Diäthyläther des Diäthylmonosilandiols  $(C_2H_5)_2Si(O \cdot C_2H_5)_2$  und dem Äthylmonosilanthosäure-triäthylester  $C_2H_5 \cdot Si \cdot (O \cdot C_2H_5)_3$  (LADENBURG, *A. 164*, 301). — Aus Zinkdiäthyl und Chlormethyläther  $CH_3Cl \cdot O \cdot CH_3$  erhält man Methyl-propyläther; analog verläuft die Reaktion mit Chlormethyläthyläther  $CH_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$  (HENRY, *C. r.* 113, 369; *Bl.* [3] 7, 150). Die Reaktion mit Acetaldehyd führt zu Methyläthylcarbinol (WAGNER, *JK. 8*, 39; *A. 181*, 261), mit Acrolein zu Äthylvinylcarbinol (WA., *JK. 18*, 315; *B. 17* Ref., 316). Dagegen werden Chloral und Butyrylchloral von Zinkdiäthyl unter Entwicklung von  $C_2H_4$  zu den entsprechenden primären Alkoholen (Trichloräthylalkohol bzw. Trichlorbutylalkohol) reduziert (v. GARZAROLLI-THURNLACHER, *A. 210*, 63; 213, 369; s. auch DELACRE, *C. r.* 104, 1184; *Bl.* [2] 48, 784). Mit Dichloracetal entstehen Propylen, Äthylchlorid und Diäthyläther (PATERNO, *A. 150*, 134). Bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Aceton entstehen Mesityloxyd und andere Kondensationsprodukte (PAWLOW, *A. 188*, 130). — Bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Malonester entsteht Phloroglucindicarbonsäurediäthylester (LANG, *B. 19*, 2938; vgl. MOORE, *Soc. 85*, 165). Die Reaktion mit Diäthyloxalat (FRANKLAND, *A. 126*, 109; vgl. auch FRA., DUFFA, *A. 135*, 29) oder auf Äthoxalylchlorid (HENRY, *B. 5*, 950) führt zum  $\alpha$ -Oxy-diäthyl-essigsäureäthylester. Die Reaktion mit Acetylchlorid führt je nach den Versuchsbedingungen zu Methyläthylcarbinol oder zu Methyl-äthylketon (FREUND, *A. 118*, 3; BUTLEROW, *Z. 1865*, 614). Beim längeren Stehen mit Isobutyrylchlorid wird Äthylen entwickelt, und man erhält nach Zers. mit Wasser Äthylisopropylketon, Äthylisopropylcarbinol und Diäthylisopropylcarbinol (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *JK. 23*, 162; *B. 24* Ref., 667). Die Einw. von Benzoylchlorid führt zu Äthylphenylketon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$  (FREUND, *A. 118*, 20; KALLE, *A. 119*, 165). Bei der Reaktion von Zinkdiäthyl mit Säureanhydriden  $(R \cdot CO)_2O$  werden gemischte Ketone  $R \cdot CO \cdot C_2H_5$  erhalten (GRANICHSTÄDTEN, WERNER, *M. 22*, 315); so erhält man mit Essigsäureanhydrid Methyl-äthylketon (GR., WE.). Durch Einw. von flüssigem Kohlendioxyd auf Zinkdiäthyl unter Druck erhält man propionsaures Zink (SCHMITT, *J. pr.* [2] 42, 568). Läßt man 1 Vol. Zinkäthyl und 2 Vol.  $CS_2$  sehr allmählich, erst bei 0°, dann bei 15–20°, 50–60° und zuletzt bei 100° aufeinander einwirken, so entsteht eine feste, braune Masse,  $Zn(C_2H_5)_2 + CS_2$  (GRABOWSKI, *A. 138*, 165); sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien; mit Säuren liefert sie  $H_2S$  und eine ölige Verbindung  $C_2H_5S$ , welche auch bei der trocknen Destillation der Zinkverbindung entsteht, bei 130–150° siedet, mit einer alkoholischen Sublimatlösung Blättchen  $C_2H_5S + HgCl_2 + HgS$ , mit alkoholischem Silbernitrat mikroskopische Nadeln  $C_2H_5O + Ag_2O + AgNO_3$  liefert (Gr.). — Aus Zinkdiäthyl und Acetamid entstehen Zinkacetamid  $Zn(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$  und Äthan (FRA., *J. 1857*, 419; GAL, *Bl.* [2] 39, 647); analog erhält man mit Oxamid Zinkoxamid neben Äthan (FRA., *J. 1857*, 419; GAL, *Bl.* [2] 39, 648). Zinkdiäthyl absorbiert Dicyan unter Bildung von Äthylcyanid (FRANKLAND, GRAHAM, *Soc. 37*, 740). Auch mit Chlorcyan entsteht Äthylcyanid (GAL, *C. r.* 66, 49; *A. 147*, 127). Mit Jodcyan entstehen  $Zn(CN)_2$  und  $C_2H_5I$  (CALMELS, *C. r.* 99, 239; *Bl.* [2] 43, 82). — Mit Äthylamin entsteht unter Äthan-Entwicklung  $Zn(NH \cdot C_2H_5)_2$  (GAL, *Bl.* [2] 39, 583) und mit Diäthylamin  $Zn[N(C_2H_5)_2]_2$  (FRA., *J. 1857*, 419; dagegen tritt mit Triäthylamin und Triäthylphosphin keine Reaktion ein (GAL, *Bl.* [2] 39, 583). Feststellung der Abwesenheit von Amino- und Imino-gruppen auf Grund dieser Reaktionen: JAPP, WILCOCK, *Soc. 37*, 665 Anm.; JAPP, MILLER, *Soc. 39*, 224 Anm. Die Reaktion zwischen Zinkdiäthyl und Diphenylnitrosamin  $(C_6H_5)_2N \cdot NO$  führt zum Diäthylhydroxylamin  $(C_2H_5)_2N \cdot OH$  (LACHMAN, *Am. 21*, 436; *B. 33*,

1022). — Zinkdiäthyl liefert mit Methylquecksilberjodid Quecksilberdiäthyl und Zinkdimethyl (FRANKLAND, A. 111, 57; J. 1859, 413), mit Äthylquecksilberjodid Quecksilberdiäthyl (BUCKTON, A. 109, 222; J. 1858, 390), mit Diäthylzinndijodid ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>SnI<sub>2</sub> Zinntetraäthyl (Buc., A. 109, 225; F., A. 111, 46). — Auf Alkylenoxyde und Paraldehyd wirkt Zinkdiäthyl nicht ein (GRANICHSTÄDTEN, WERNER, M. 22, 323, 325). Auf Lactone wirkt Zinkdiäthyl beim Erwärmen unter Wasserentziehung und dementsprechend unter Entwicklung von Äthan ein; so erhält man mit Valerolacton unter Äthan-Entwicklung die Verbindung

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO - O \\ O - C = C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$$

(Syst. No. 2740) (GRAN., WE., M. 22, 326).

Verbindung von Zinkdiäthyl mit Natriumäthyl ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>Zn +  $C_2H_5Na$ . B. Natrium löst sich in der Kälte in Zinkdiäthyl, indem Zink gefällt wird; die Lösung scheidet beim Abkühlen auf 0° die Verbindung  $Zn(C_2H_5)_2 + NaC_2H_5$  ab (WANKLYN, A. 107, 125; 108, 70). — Tafeln, die bei 27° schmelzen, sich in Benzol lösen und sich bei der Destillation zersetzen (unter Abscheidung von Natrium und Zink). — Oxydiert sich äußerst leicht, wird durch Wasser sofort zersetzt und verbindet sich mit CO<sub>2</sub> zu propionsaurem Natrium (W., A. 107, 125; 108, 76). Beim Erhitzen mit Quecksilber und Zink entsteht Natriumamalgam und Zinkdiäthyl (W., Soc. 19, 129; A. 140, 354). Beim Erwärmen mit Kohlenoxyd erhält man Diäthylketon (W., A. 140, 211).

Verbindung von Zinkdiäthyl mit Zinksalz des Äthylnitrosohydroxylamins (S. 569)  $Zn(C_2H_5)_2 + Zn(C_2H_5O_2N_2)_2$ . B. Aus Zinkdiäthyl und Stickoxyd in äther. Lösung (FRANKLAND, A. 99, 345). Aus Zinkdiäthyl und dem Zinksalz des Äthylnitrosohydroxylamins (F., A. 99, 358). — Krystalle. Entzündet sich in größeren Mengen an der Luft. Wird durch Wasser sofort zersetzt unter Entwicklung von Äthan und Bildung eines basischen Zinksalzes des Äthylnitrosohydroxylamins.

### 3. Verbindungen $C_3H_7Zn = C_3H_7 \cdot ZnH$ .

#### 1. Verbindung $C_3H_7Zn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ZnH$ .

Zinkdipropyl, Zinkpropyl  $C_3H_7Zn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Zn$ . B. Man erhitzt Propyljodid mit Zinkfeile am Rückflußkühler, bis bei 130° kein Sieden mehr stattfindet, und destilliert dann im Ölbad (PAPE, B. 14, 1873). Durch Erhitzen von 140 g Propyljodid, 280–350 g angeätzten Zinkspänen und 5 g Zinknatrium auf dem Wasserbade und nachfolgende Destillation des Reaktionsproduktes (SCHTSCHERBAKOW, ZH. 18, 350; J. 1881, 890; B. 14, 1710). Durch Erhitzen von Propyljodid mit einem Zinkkupferpaar und Destillation des Reaktionsproduktes im Kohlendioxyd-Strome (GLADSTONE, TRIEBE, B. 6, 1136; vgl.: PAPE, B. 14, 1873; HENRY, C. r. 113, 370). Durch Erhitzen von Quecksilberdipropyl mit Zink im geschlossenen Rohr auf 120–130° (CAHOURS, C. r. 76, 135, 751; J. 1873, 518). — Kp: 146° (G., T., B. 6, 1136), 148° (SCH.), 150° (PAPE, B. 14, 1873); 158–160° (C., C. r. 76, 751; J. 1873, 518). — Wird durch Wasser unter Entwicklung von Propan zersetzt (C.). Phosphortrichlorid und Arsen-trichlorid wirken unter Bildung von Tripropylphosphin bzw. Tripropylarsin (C.). Mit Trichlormonosilan erhält man Tripropylmonosilan und Siliciumtetrapropyl (PAPE, A. 222, 359; B. 14, 1873). Mit Tripropylzinnojodid entsteht Zinntetrapropyl (C.). Die Reaktion mit Aldehyden  $R \cdot CHO$  führt nicht nur zu den sekundären Alkoholen  $R \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$ , sondern auch zu den primären Alkoholen  $R \cdot CH_2 \cdot OH$  (WAGNER, ZH. 16, 283; B. 17 Ref., 317); so erhält man mit Acetaldehyd Methyl-propyl-carbinol und Äthylalkohol (W.). Die Einw. auf Chlordinethyläther  $CH_3Cl \cdot O \cdot CH_3$  führt zu Methyl-n-butyläther; analog verläuft die Reaktion mit  $CH_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$  (H., C. r. 113, 369; Bl. [3] 7, 150). Mit Acetylchlorid erhält man Methyl-propyl-carbinol unter Abspaltung von Propylen (MARKOWNIKOW, ZH. 15, 406; B. 16, 2284; s. dazu: WAGNER, ZH. 16, 336; v. GARZAROLLI-THURNLACKH, A. 223, 164). Die Reaktion mit Butyrylchlorid führt zu Dipropylcarbinol (SCHTSCHERBAKOW, ZH. 18, 343; J. 1881, 890; vgl. BOGOMOLEZ, A. 209, 92).

#### 2. Verbindung $C_3H_7Zn = (CH_3)_2CH \cdot ZnH$ .

Zinkdiisopropyl, Zinkisopropyl  $C_3H_7Zn = [(CH_3)_2CH]_2Zn$ . B. Man kocht im Wasserbade 9 Stunden lang 170 g Isopropyljodid, gelöst in 100 g absol. Äther, mit 100 g angeätzten Zinkgranalien und 2–3 g Zinknatrium und destilliert aus dem Ölbad im Kohlendioxyd-Strome ab (RAGOSIN, ZH. 24, 550; B. 26 Ref., 380). Zur Bildung vgl. auch GLADSTONE, TRIEBE, B. 6, 1135. — Darst. Man erhitzt 125 g Isopropyljodid mit 140 g Zinkstaub und so viel Zinkspänen, daß sie die Flüssigkeit überragen, im Wasserbade auf 40° und destilliert aus dem Sandbade ab (BOHM, ZH. 31, 46; C. 1899 I, 1067). — Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 135–137°; siedet unzersetzt bei 94–98° unter 40 mm Druck (R.). Entzündet sich nur schwer an der Luft (R.). Oxydiert sich an der Luft zu  $Zn(OC_3H_7)_2$  (R.).

#### 4. Verbindung $C_4H_{10}Zn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot ZnH$ .

Zinkdiisobutyl, Zinkisobutyl  $C_4H_{10}Zn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2Zn$ . B. Beim Erhitzen von Quecksilberdiisobutyl und Zink in geschlossenem Rohr auf  $130-150^\circ$  (CAHOUS, *C. r.* 77, 1406; *Bl.* [2] 21, 357; *J. pr.* [2] 8, 398; MARQUARDT, *B.* 21, 2038). Man kocht Zink acht bis zehn Stunden lang mit Isobutyljodid im Wasserbade am Rückflußkühler, bis die Gasentwicklung aufhört, und destilliert rasch ab (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, POPPER, *A.* 223, 168; vgl. PONZIO, *G.* 30 II, 24). — *Darst.* Man kocht 60 Stunden lang unter 30 mm Druck Quecksilberdiisobutyl mit überschüssigem granuliertem Zink im Wasserbade und destilliert dann das Reaktionsprodukt im Wasserstoffstrome (PONZIO, *G.* 30 II, 25; *C.* 1900 II, 624). — Flüssig,  $Kp_{734}$ :  $165-167^\circ$  (v. G.-T., POP.);  $Kp$ :  $185^\circ$  (M.),  $165-167^\circ$  (PONZIO, *G.* 30 II, 25). Weniger leicht entzündlich als Zinkdipropyl (v. G.-T., POP.). — Liefert mit Acetaldehyd hauptsächlich Äthylalkohol neben wenig Isobutylalkohol (SSOKOLOW, *Ж.* 19, 203; *J.* 1887, 1351). Mit Isovalerylchlorid entsteht Diisobutylketon (PONZIO, *G.* 35 II, 594).

#### 5. Verbindung $C_5H_{12}Zn = (C_2H_5)_2 \cdot ZnH$ .

Zinkdiisoamyl, Zinkisoamyl  $C_5H_{12}Zn = (C_2H_5)_2Zn$ . B. Aus Isoamyljodid und Zink bei  $180^\circ$  (FRANKLAND, *A.* 85, 360). Durch Erhitzen von Quecksilberdiisoamyl mit Zink in geschlossenem Gefäß auf  $130^\circ$  (F., DUFFA, *A.* 130, 122; MARQUARDT, *B.* 21, 2038). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Entzündet sich nicht von selbst (F., D.).  $Kp$ :  $220^\circ$  (F., D.),  $210^\circ$  (M.).  $D_4^{20}$ : 1,022 (F., D.). Die Reaktion mit Acetaldehyd führt zu Methylisoamyl-carbinol, Isoamylalkohol und Äthylalkohol (SSOKOLOW, *Ж.* 19, 198; *J.* 1887, 1351).

## 2. Verbindungen $R \cdot Zn \cdot OH$ .

#### 1. Methylzinkhydroxyd $CH_3OZn = CH_3 \cdot Zn \cdot OH$ .

Methylzinkmethylat  $C_2H_6OZn = CH_3 \cdot Zn \cdot O \cdot CH_3$ . B. Bei der Oxydation von Zinkdimethyl, das mit Methyljodid verdünnt ist, durch einen Luftstrom, oder bei der Einw. von wenig Methylalkohol auf Zinkdimethyl (BUTLEROW, *Z.* 1864, 403; *J.* 1864, 467). — Campherartig riechende, krystallinische Masse, der vielleicht etwas Zinkmethylat  $Zn(O \cdot CH_3)_2$  beigemengt war. Zerfällt mit Wasser in Methan, Methylalkohol und Zinkhydroxyd.

Methylzinkäthylat  $C_3H_8OZn = CH_3 \cdot Zn \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Zinkdimethyl auf Orthokieselsäuretetraäthylester (LADENBURG, *A.* 173, 148). — Krystalle. Wird durch Wasser unter Abscheidung von  $ZnO$  zersetzt.

#### 2. Äthylzinkhydroxyd $C_2H_5OZn = C_2H_5 \cdot Zn \cdot OH$ .

Äthylzinkjodid  $C_2H_5IZn = C_2H_5 \cdot ZnI$ . B. Entsteht als primäres Reaktionsprodukt bei der Einw. von Zink auf Äthyljodid (vgl. dazu S. 672) (FILETTI, CANTALUPO, *G.* 22 II, 388; LACHMAN, *Am.* 24, 33). Man läßt Äthyljodid mit Zinkspänen und etwas Zinkdiäthyl ca. 1 Woche, im geschlossenen Gefäß, bei gewöhnlicher Temperatur stehen (FR., CA., *G.* 22 II, 388). Man erhitzt Äthyljodid mit Zinkstaub und Zinkspänen im Wasserbad am Rückflußkühler, dessen Ende in Quecksilber getaucht ist, auf  $80-96^\circ$ , bis kein Rückfließen mehr erfolgt, und kühlt langsam ab (SSIMONOWITSCH, *Ж.* 31, 41; *C.* 1899 I, 1066). Man erwärmt Äthyljodid mit einem Zinkkupferpaar gelinde 30 bis 60 Minuten im Wasserbade am Rückflußkühler (LACHMAN, *Am.* 24, 33). — *Darst.* Äquivalente Mengen Zink und Äthyljodid werden mit dem gleichen Volum trocknen Äthers versetzt und am Rückflußkühler, nachdem die Luft im Apparat durch  $CO_2$  verdrängt worden ist, auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Zink gelöst ist; nach dem Verdunsten des Äthers bleibt Äthylzinkjodid zurück (MICHAEL, *Am.* 25, 423). *Darst.* einer äther. Lösung von Äthylzinkjodid: Man erwärmt in einer schräg gestellten Kühlerretorte und in einer  $CO_2$ -Atmosphäre ein Gemisch von 48 g Äthyljodid, 22 g granuliertem Zink, 15 g trockenem Äther und einigen Tropfen Zinkdiäthyl (MICHAEL, *B.* 39, 2144). Reindarstellung von Äthylzinkjodid durch Umkrystallisieren aus heißem Äthyljodid: Gwosdow, *Ж.* 35, 342; *C.* 1903 II, 339. — Weiße Krystalle. Zersetzt sich bei der Destillation im  $CO_2$ -Strom in Zinkdiäthyl und Zinkjodid (FR., CA.). Beim Erhitzen mit Zinnpulver entsteht Zinntetraäthyl (LETTS, COLLIE, *J.* 1886, 1601). Durch Einw. von Isobutyljodid auf Äthylzinkjodid erhält man Trimethyläthylmethan, Äthylen und Isobutylene (SSIMONOWITSCH, *Ж.* 31, 41; *C.* 1899 I, 1066). Bei der Reaktion mit Allyljodid entstehen Äthyljodid und Diallyl, ferner symm. Methyläthyläthylen, Äthylen und Propylen (G., *Ж.* 35, 340;

*C.* 1908 II, 339). Äthylzinkjodid liefert mit Nitroäthan  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -sek.-butyl-hydroxylamin (S. 538) (BEWAD, *B.* 40, 3072; *Ж.* 39, 958; *C.* 1908 I, 115), mit Isoamylnitrit  $\beta$ , $\beta$ -Diäthyl-hydroxylamin (B.). Die Reaktion mit Butyrylchlorid führt zu Hexanon-(3) (MICHAEL, *B.* 39, 2144). Mit Benzoylchlorid wird Äthyl-phenyl-keton erhalten (M., *Am.* 25, 423). Bei der Reaktion zwischen Äthylzinkjodid und Malonsäurediäthylester entstehen Äthyl-malonsäurediäthylester und geringe Mengen Diäthylmalonsäurediäthylester (M., *Am.* 25, 424). Äthylzinkjodid reagiert nicht mit  $\text{CO}_2$  (ZELINSKY, *B.* 35, 2694).

Äthylzink-trichloräthylat  $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}_3\text{Zn} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_3$ . *B.* Aus Zink-diäthyl und Chloral in Äther (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* 210, 84; DELACRE, *Bl.* [2] 48, 785). — Krystalle. Liefert mit Wasser Trichloräthylalkohol (v. G.-T.). Mit Chloral in Äther entsteht die Zinkverbindung des Trichloräthylalkohols  $(\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_2\text{Zn}$  (D.).

**3. Isopropylzinkhydroxyd**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{OZn} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{Zn} \cdot \text{OH}$ . — Isopropylzinkjodid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{IZn} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{ZnI}$ . *B.* Man erhält die äther. Lösung von Isopropylzinkjodid durch Einw. von Zink auf Isopropyljodid und Extraktion des Reaktionsproduktes mit Äther (BEWAD, *B.* 40, 3066; *Ж.* 39, 950; *C.* 1908 I, 115). — Liefert mit Isoamylnitrit in Äther N,N-Diisopropyl-hydroxylamin; mit Nitroäthan N-Isopropyl-N-[ $\alpha$ , $\beta$ -dimethyl-propyl]-hydroxylamin (S. 539).

## XXXIV. C-Cadmium-Verbindungen.

**Cadmiumdimethyl, Cadmiummethyl**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cd} = (\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ . *B.* Entsteht in äußerst geringer Menge neben  $\text{CdI}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  bei 20—25-stdg. Erhitzen von Cadmium mit Methyljodid auf  $110^\circ$  (LÖHR, *A.* 261, 50). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit.  $K_p$ :  $104-105^\circ$  (?). — Oxydiert sich an der Luft sofort zu  $\text{Cd}(\text{OCH}_3)_2$ . Wird durch Wasser heftig zersetzt.

**Cadmiumdiäthyl, Cadmiumäthyl**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cd} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$ . *B.* Entsteht in höchst geringer Menge aus Cadmumblech und Äthyljodid (WANKLYN, *J.* 1856, 553; LÖHR, *A.* 261, 62). — Entzündet sich an der Luft.

## XXXV. C-Quecksilber-Verbindungen.

„Mercarbide“ nennt K. A. HOFMANN (*B.* 33, 1334) alle Substanzen, welche eine oder mehrere, vollkommen durch 3 Hg-Atome substituierte Methylgruppen enthalten.

### 1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot HgH$ ableitbar sind.

(Vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

#### A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.

##### 1. Verbindungen, die vom Typus $C_n H_{2n+1} \cdot HgH$ ableitbar sind.

**Quecksilberdimethyl**  $C_2H_5Hg = (CH_3)_2Hg$ . *B.* Durch Destillation von Methylquecksilberjodid  $CH_3 \cdot HgI$  (*S.* 681) mit festem Cyankalium (BUCKTON, *A.* 108, 103; *J.* 1858, 388). Beim Destillieren von Methylquecksilberjodid mit Zinkdimethyl (BU., *A.* 109, 222; *J.* 1858, 390). Quecksilberdimethyl entsteht auch (neben gasförmigen Produkten) bei der Destillation von Methylquecksilberjodid mit granuliertem Zink (BU., *Soc.* 16, 21; *J.* 1863, 469). — *Darst.* Man schüttelt ein Gemisch von 10 Tln. Methyljodid und 1 Tl. Essigester mit 0,2% igem Natriumamalgam unter Wasserkühlung (FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* 16, 416, 424; *A.* 130, 105, 117). — Flüchtige Flüssigkeit von schwach süßlichem Geruch. Kp: 93–96°; leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser (BU., *A.* 108, 103; *J.* 1858, 388).  $D_4^{20}$ : 2,95412;  $n_D^{20}$ : 1,52780;  $n_D^{25}$ : 1,53266;  $n_D^{30}$ : 1,55588 (GHIRA, *R. A. L.* [5] 3 I, 298; *G.* 24 I, 311). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 430,8 Calorien (BERTHELOT, *C. r.* 129, 918). Dielektrizitätskonstante: MATHEWS, *C.* 1906 I, 224. — Wird durch Kaliumpermanganatlösung zu (nicht isoliertem) Methylquecksilberhydroxyd oxydiert (SEIDEL, *J. pr.* [2] 29, 135). Die alkoh. Lösung des Quecksilberdimethyls wird von Natrium unter Bildung von Quecksilber zersetzt (CHAPMAN, *Soc.* 19, 150; *A.* 139, 128). Beim Erhitzen von Quecksilberdimethyl mit Zink auf 120° entstehen Zinkdimethyl und Quecksilber (F., D., *Soc.* 17, 30; *A.* 130, 118). Verhalten gegen Argon und gegen Stickstoff unter der Wirkung dunkeler elektrischer Entladungen: BERTHELOT, *C. r.* 129, 378. Mit Stickstoffdioxid in Äther bei –20° entstehen Dioxybiuret (*Bd.* III, S. 96–97) und Methylquecksilbernitrat (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 32, 3549). Jod wirkt auf Quecksilberdimethyl lebhaft ein unter Bildung von Methylquecksilberjodid und Äthan (BUCKTON, *A.* 108, 105; *J.* 1858, 389). Bei der Einw. von konz. Salzsäure entstehen Methan und Methylquecksilberchlorid (BU., *A.* 108, 105; *J.* 1858, 389). Konz. Essigsäure wirkt bei 130° ein unter Bildung des Methylquecksilberacetats (OTTO, *A.* 154, 198). Durch Einw. von Phosphortrichlorid entsteht Methylquecksilberchlorid (BUCKTON, *A.* 108, 105; *J.* 1858, 389). Quecksilberdimethyl wirkt heftig auf Antimontrichlorid ein unter Bildung einer Verbindung von Methylquecksilberchlorid mit  $(CH_3)_3SbCl_2$  (BU., *Soc.* 16, 22; *J.* 1863, 470). Es gibt mit Quecksilberjodid Methylquecksilberjodid (BU., *A.* 108, 105; *J.* 1858, 389). Liefert bei der Einw. von Natrium und Kohlendioxyd in Äther Essigsäure (SCHORIGIN, *B.* 41, 2722). — Die Dämpfe des Quecksilberdimethyls verursachen nach einem langen Latenzstadium sehr schwere und eigenartige Giftwirkungen auf das Zentralnervensystem (EDWARDS, zitiert bei HEPP, *A. Ph.* 23, 113).

**Quecksilberdiäthyl**  $C_4H_{10}Hg = (C_2H_5)_2Hg$ . *B.* In geringer Menge durch Destillation von Äthylquecksilberjodid (S. 682) mit Cyankalium (BUCKTON, A. 109, 218; J. 1858, 389). Aus Äthylquecksilberchlorid und alk. Zinnoxidul-Lösung, neben Quecksilber (DIMROTH, C. 1901 I, 451; B. 35, 2853 Anm. 3). Beim Eintragen von Mercurichlorid oder Mercurchlorid in Zinkdiäthyl unter Kühlung (Bu., A. 109, 219, 221; J. 1858, 390). Beim Destillieren von Äthylquecksilberjodid mit Zinkdiäthyl (Bu., A. 109, 222; J. 1858, 390). Entsteht neben Zinkdimethyl durch Einw. von Methylquecksilberjodid auf Zinkdiäthyl (FRANKLAND, A. 111, 57; J. 1859, 413). Neben Diallyl und Quecksilber aus Allylquecksilberjodid und Zinkdiäthyl (KRASSOWSKI, Z. 1870, 528; B. 3, 625; OPPENHEIM, B. 4, 671). — *Darst.* Man übergießt 0,2%iges Natriumamalgam mit Äthyljodid (FRANKLAND, DUFFA, Soc. 16, 418, 424; A. 130, 109, 117) oder Äthylbromid (CHAPMAN, Soc. 19, 150; A. 139, 128), dem ein Zehntel seines Gewichtes Essigester zugesetzt ist. — Bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruch; bei gewöhnlicher Temp. ziemlich flüchtig (HEPP, A. Pth. 23, 94). Kp: 159° (F., D., Soc. 16, 419; A. 130, 109). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther (Bu., A. 109, 220; J. 1858, 390).  $D_{20}^{20}$ : 2,42346;  $n_D^{20}$ : 1,53519;  $n_D^{25}$ : 1,53990;  $n_D^{30}$ : 1,56240 (GHIRA, R. A. L. [5] 3 I, 298; G. 24 I, 311). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 733,6 Cal. (BERTHELOT, C. r. 129, 918). Dielektrizitätskonstante: WALDEN, Ph. Ch. 46, 180. — Der Dampf zersetzt sich beim Überhitzen unter Abscheidung von Quecksilber (Bu., A. 109, 220; J. 1858, 390). Quecksilberdiäthyl wird beim Kochen mit  $KMnO_4$ -Lösung zu Äthylquecksilberhydroxyd  $C_2H_5 \cdot Hg \cdot OH$  oxydiert (SEIDEL, J. pr. [2] 29, 134). Durch 36-stdg. Erhitzen mit Zink auf 100° tritt quantitative Umsetzung zu Quecksilber und Zinkdiäthyl ein; ähnlich wirken Cadmium und Wismut, während Eisen, Kupfer, Silber und Gold keine metallorganischen Umsetzungsprodukte liefern (FRANKLAND, DUFFA, Soc. 17, 31, 35; A. 130, 121, 125). Beim Erhitzen mit Beryllium auf 135° entsteht Berylliumdiäthyl (CAHOUS, C. r. 76, 1383; J. 1873, 520). Einw. von Natrium auf Quecksilberdiäthyl: Bu., A. 112, 222; Soc. 16, 20; J. 1859, 408; 1863, 469; CHAPMAN. In Chlorgas entzündet sich Quecksilberdiäthyl; mit Brom oder Jod unter Wasser zusammengebracht liefert es Äthylquecksilberhalogenid und Äthylhalogenid (Bu., A. 112, 221; J. 1859, 408). Verhält sich beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure dem Quecksilberdimethyl analog (Bu., A. 109, 220; 112, 221; J. 1858, 390; 1859, 408). Beim Erhitzen mit Phosphor-trichlorid wird Äthylchlorphosphin  $C_2H_5 \cdot PCl_2$  gebildet (GUICHARD, B. 32, 1574; vgl. MICHAELIS, B. 13, 2174). Mit überschüssigem  $AsCl_3$  entsteht Äthylchlorarsin (LA COSTE, A. 208, 33); mit  $SbCl_3$  entstehen Triäthylstibin und Äthylquecksilberchlorid (Bu., Soc. 16, 22; J. 1863, 470). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Quecksilberdiäthyl mit (etwas weniger als der berechneten Menge) Mercurichlorid entsteht Äthylquecksilberchlorid (Fr., A. 111, 60; J. 1859, 413 Anm.). Mit Jodoform entstehen bei 90° Acetylen, Äthylen, Äthylquecksilberjodid und Äthyljodid (SUIDA, M. 1, 716). Beim Erhitzen von Allyljodid mit Quecksilberdiäthyl auf 120—150° entstehen Diallyl, Äthylquecksilberjodid und Äthyljodid (SUT.). Beim Erhitzen der äther. Lösung von Quecksilberdiäthyl mit Natrium im  $CO_2$ -Strom entsteht Propionsäure (SCHORIGIN, B. 41, 2722). Quecksilberdiäthyl liefert bei der Einw. auf Natrium und Benzophenon in Äther im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom Äthylphenylcarbinol (Syst. No. 539); unter denselben Bedingungen entsteht mit Natrium und Benzoesäuremethylester Diäthylphenylcarbinol (Syst. No. 533) und mit Natrium und Benzaldehyd Äthylphenylcarbinol (Syst. No. 530) (SCHORIGIN, B. 41, 2719). Quecksilberdiäthyl reagiert mit Phenyljodidchlorid  $C_6H_5 \cdot ICl_2$  unter Bildung von Äthylquecksilberchlorid, Jodbenzol und Äthylchlorid (WILLGERODT, B. 31, 921). — Quecksilberdiäthyl ist sehr giftig (KÄLMAN, Jahresber. über d. Leist. u. Fortschr. d. ges. Medizin 10 I, 466; HEPP, Zentralbl. f. klinische Medizin 6, 666). Symptomatisch dem Quecksilberdimethyl ähnlich (HEPP, A. Pth. 23, 113, 128); Schicksal im Organismus: HEPP, A. Pth. 23, 123.

**Quecksilberdipropyl**  $C_6H_{14}Hg = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Hg$ . *B.* Durch Einw. von 0,2%igem Natriumamalgam auf 200 g Propyljodid und 30 g Essigester (SCHTSCHERBAKOW, ZH. 13, 353; C. 1861, 620; vgl. CAHOUS, C. r. 76, 134; J. 1873, 517). — Bewegliche Flüssigkeit von schwachem, beim Erwärmen penetrantem Geruch. Kp: 179—182° (SCH.); 189—191° (C., C. r. 76, 134; J. 1873, 517). Fast unlöslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther;  $D_{20}^{20}$ : 2,124 (C., C. r. 76, 134; J. 1873, 517). Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter Quecksilber-Abscheidung (SCH.). — Jod gibt neben Propyljodid je nach der Menge Propylquecksilberjodid oder Quecksilberjodid (C., C. r. 76, 749; J. 1873, 517). Beim Kochen mit Säuren entstehen Propylquecksilbersalze und Propan (C., C. r. 76, 749; J. 1873, 517). Beim Erhitzen mit Zink auf 120° entsteht Zinkdipropyl (C., C. r. 76, 135, 751; J. 1873, 518; SCH.). Mit Aluminium entsteht bei 130° Aluminiumtripropyl (C., C. r. 76, 752; J. 1873, 518); mit Beryllium entsteht Berylliumdipropyl (C., C. r. 76, 1383; J. 1873, 520).

**Quecksilber-di-sek.-butyl**  $C_8H_{18}Hg = [C_4H_9 \cdot CH(CH_3)]_2Hg$ . *B.* Entsteht durch Elektrolyse von Methyläthylketon an der Quecksilber-Kathode bei ca. 50° bei Anwendung



von 20%iger Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit und 30%iger Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit (TAFEL, *B.* 39, 3628). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{0,3}$ : 46°;  $Kp_{15}$ : 91–93°. Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. — Gibt mit Jod sek. Butylquecksilberjodid und sek. Butyljodid.

Quecksilberdiisobutyl  $C_4H_9Hg = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2Hg$ . *B.* Durch Einw. von 0,2%igem Natriumamalgam auf Isobutyljodid bei Gegenwart von Essigester (CHAPMAN, SMITH, *Soc.* 22, 163; *J.* 1869, 363; CAHOURS, *C. r.* 77, 1405; *J. pr.* [2] 8, 397; SSOKOLOV, *Ж.* 19, 202; MARQUARDT, *B.* 21, 2037; PONZIO, *G.* 30 II, 24). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig; erleidet beim Destillieren für sich Zers. (CH., SM.).  $Kp$ : 205–207° (C.); 196° (Zers.) (SS.);  $Kp_{90}$ : 135° (P.);  $Kp_{70}$ : ca. 140° (M.).  $D^0$ : 1,747;  $D^{16}$ : 1,719 (CH., SM.);  $D^{18}$ : 1,835 (C.).

Quecksilberdiisoomyl  $C_{10}H_{22}Hg = (C_5H_{11})_2Hg$ . *B.* Durch Einw. von 0,2%igem Natriumamalgam auf Isoamyljodid bei Gegenwart von Essigester (FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* 16, 420; *A.* 130, 110). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig (F., D.).  $Kp_{70}$ : 172° (MARQUARDT, *B.* 21, 2038).  $D^0$ : 1,6663 (F., D.).

Quecksilber-di-n-octyl  $C_8H_{17}Hg = (CH_3 \cdot [CH_2]_6)_2Hg$ . *B.* Durch Einw. von Natriumamalgam auf n-Octyljodid bei Gegenwart von Essigester (EICHLER, *B.* 12, 1880). — Flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.  $D^{17}$ : 1,342. — Zerfällt bei 200° in Quecksilber und Di-n-octyl.

## 2. Verbindungen, die vom Typus $C_nH_{2n-1} \cdot HgH$ ableitbar sind.

Quecksilber-bis-trichlorvinyl, Mercuritrichloräthylenid  $C_2Cl_3Hg = (CCl_2 : CCl)_2Hg$  s. Bd. I, S. 187.

Quecksilber-bis-tribromvinyl, Mercuritribromäthylenid  $C_2Br_3Hg = (CBr_2 : CBr)_2Hg$  s. Bd. I, S. 192.

## 3. Verbindungen, die vom Typus $C_nH_{2n-3} \cdot HgH$ ableitbar sind.

Mercuri-chloracetylenid  $C_2Cl_3Hg = (CCl : C)_2Hg$  s. Bd. I, S. 245.

Quecksilbercarbid  $C_2Hg_2$ ,  $C_2Hg$  u. a. s. Bd. I, S. 243.

# B. Derivate der Carbonsäuren.

## 1. Derivat der Propionsäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\beta, \beta'$ -Quecksilber-dipropionsäure  $C_6H_{10}O_4Hg = Hg(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Der Diäthylester entsteht aus 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Jod-propionsäure-äthylester, gelöst in reinem Äther, und  $\frac{1}{2}$ %igem Natriumamalgam (1,1 Mol.-Gew. Natrium) unter Kühlung; man verseift mit n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 40, 387). — Farb- und geruchlose Prismen (aus heißem Wasser).  $F$ : 148,5–149,5° (korr.). Leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Essigester und Aceton, schwer in Äther und Chloroform. Die wäßr. Lösung gibt beim Erhitzen mit der 10fachen Menge Wasser auf 100° Propionsäure und eine Verbindung  $[C_3H_5O_2Hg]_x$  (S. 688). Die warme alkoh. Lösung entfärbt Jod; mit überschüssigem Jod entsteht  $HgI_2$ . Gibt beim Aufkochen mit sehr wenig Bromwasserstoffsäure ( $D$ : 1,51) eine krystallinische Masse (Bromquecksilberpropionsäure?). Scheint nicht giftig zu wirken. —  $Ag_2C_3H_5O_4Hg$ . Farbloser amorpher Niederschlag.

## 2. Derivat der Malonsäure $C_3H_4O_4 = CH_2(CO_2H)_2$ . (Vgl. dazu auch Bd. III, S. 768.)

Quecksilberdimalonsäure-tetramethylester  $C_{10}H_{18}O_8Hg = Hg[CH(CO_2 \cdot CH_3)]_2$ . *B.* Durch Schütteln von Malonsäuredimethylester in Wasser mit Quecksilberoxyd bei 37°

(SCHRAUTH, SCHOELLER, B. 41, 2089). — Farblose Täfelchen (aus Chloroform durch Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 127° (korr.), erstarrt wenige Grade höher zu einer undurchsichtigen Masse, die sich erst bei hoher Temperatur zersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton. — Halogene und Halogenwasserstoffsäuren spalten leicht Quecksilber als Halogenid ab. Aus der wäßr. Suspension fällt Ammoniumsulfid Quecksilbersulfid. Durch Schütteln mit n-NaOH und Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man Hydroxymercuriessigsäureanhydrid (S. 688).

### 3. Derivat der Acetessigsäure $C_4H_6O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Verbindung  $C_6H_{20}O_2Hg_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Hg \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Hg \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  s. Bd. III, S. 652, Zeile 6 v. o.

## 2. Verbindungen R·Hg·OH, Hydroxymercuri-Verbindungen.

### A. Mono-hydroxymercuri-kohlenwasserstoffe.

#### 1. Verbindungen $C_nH_{2n+1} \cdot Hg \cdot OH$ , Hydroxymercuri-alkane, Alkylquecksilberhydroxyde.

1. Hydroxymercuri-methan, Methylquecksilberhydroxyd  $CH_3OHg = CH_3 \cdot Hg \cdot OH$ . B. Die (nicht isolierte) Base entsteht bei der Einw. wäßr. Permanganatlösung auf Dimethylquecksilber (SEIDEL, J. pr. [2] 29, 135). Das Chlorid bildet sich bei der Einw. von konz. Salzsäure oder von Phosphortrichlorid auf Quecksilberdimethyl (BUCKTON, A. 108, 105; J. 1858, 389). Das Jodid entsteht aus Methyljodid und Quecksilber im Sonnenlicht (FRANKLAND, A. 85, 361; J. 1852, 474) sowie aus Quecksilberdimethyl und Quecksilberjodid oder Jod (BU., A. 108, 105; J. 1858, 389). Das Acetat entsteht durch Einw. von konz. Essigsäure auf Quecksilberdimethyl bei 120—130° (OTTO, A. 154, 198). Beim Destillieren von Methylquecksilberjodid mit Kaliumcyanid (oder Kali, Kalk) (BU., A. 108, 103; J. 1858, 388) oder mit Zink (BU., Soc. 16, 21; J. 1863, 469) entsteht Quecksilberdimethyl. Bei der Destillation von Methylquecksilberjodid mit Zinkdimethyl entstehen Quecksilberdimethyl und Zinkjodid (BU., A. 109, 222; J. 1858, 390); bei der Umsetzung mit Zinkdiäthyl entstehen Zinkjodid, Zinkdimethyl und Quecksilberdiäthyl (FRANKLAND, A. 111, 57; J. 1859, 413).

Methylquecksilberchlorid. Blättchen. F: 170° (SEIDEL). D: 4,063 (SCHRÖDER, B. 12, 563). Leitfähigkeit seiner Lösung in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, Ph. Ch. 69, 299. — Methylquecksilberjodid  $CH_3 \cdot HgI$ . Sublimierbare Blättchen. F: 143° (FRANKLAND, A. 85, 363; J. 1852, 574). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. — Methylquecksilberniträt  $CH_3 \cdot Hg \cdot NO_3$ . Blättchen. F: 100° (STRECKER, A. 92, 79). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Methylquecksilbersulfat  $(CH_3 \cdot Hg)_2SO_4$ . Krystalle (BU., A. 108, 105; J. 1858, 389). Giftwirkung: HEPP, Zentralbl. f. klinische Medizin 6, 666. — Methylquecksilberacetat  $CH_3 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Tafeln (aus Eisessig). F: 142—143° (OTTO, A. 154, 198). Fast unlöslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und siedender Essigsäure.

Chlormethylquecksilberjodid  $CH_2Cl \cdot HgI$  und ähnliche Verbindungen s. Bd. I, S. 592.

2. Hydroxymercuri-äthan, Äthylquecksilberhydroxyd  $C_2H_5OHg = C_2H_5 \cdot Hg \cdot OH$ . B. Das Hydroxyd entsteht durch Kochen von Quecksilberdiäthyl mit Kaliumpermanganatlösung (SEIDEL, J. pr. [2] 29, 134). Das Jodid entsteht aus Quecksilber und Äthyljodid im zerstreuten Tageslicht, aber nicht an der Sonne, weil es durch direktes Sonnen-

licht unter Bildung von Quecksilberjodid zersetzt wird (STRECKER, A. 92, 75; J. 1854, 541). Das Jodid entsteht ferner aus Quecksilberdiäthyl und Jod (BUCKTON, A. 112, 221; J. 1859, 408). Quecksilberdiäthyl addiert beim Erwärmen in alkoh. Lösung 1 Mol.-Gew. Mercurichlorid zu Äthylquecksilberchlorid (FRANKLAND, A. 111, 60; J. 1859, 413 Anm.). Das Chlorid bildet sich ferner aus Quecksilberdiäthyl durch Einw. heißer starker Salzsäure (BU., A. 109, 220; J. 1858, 390), durch Einw. von Antimontrichlorid (BU., Soc. 16, 22; J. 1863, 470), von Phenyljodidchlorid  $C_6H_5ICl_2$  (WILLGERODT, B. 31, 921). Äthylquecksilberbromid bzw. -chlorid entsteht aus alkoh. Mercurichlorid bzw. -bromid und überschüssigem Wismuttriäthyl in der Wärme (DÜNHaupt, J. pr. [1] 61, 415, 425; A. 92, 375, 379). Äthylquecksilberchlorid wird durch Silberoxyd in siedendem Alkohol in die freie Base übergeführt (DÜ., J. pr. [1] 61, 428; A. 92, 381).

Äthylquecksilberhydroxyd ist eine ölige, stark basische Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (DÜ.). Elektrische Leitfähigkeit der freien Base: BREDIG, Ph. Ch. 13, 303. — Treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt Tonerde und andere Metalloxyde aus ihren Salzen (DÜ.). Wird durch alkal. Zinnoxydul-Lösung zu Quecksilberdiäthyl und Quecksilber reduziert (DIMROTH, C. 1901 I, 451; B. 35, 2853 Anm.). Das Jodid liefert mit Zinkdiäthyl Zinkjodid und Quecksilberdiäthyl (BUCKTON, A. 109, 222; J. 1858, 390).

Chlorid  $C_2H_5 \cdot HgCl$ . Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). F:  $190^\circ$  (SEIDEL, J. pr. [2] 29, 135),  $190-193^\circ$  (WILLGERODT, B. 31, 921). Sublimiert bei gelinder Wärme; leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser (DÜNHaupt, J. pr. [1] 61, 423; A. 92, 379). D: 3,482 (SCHÖNER, B. 12, 563). — Bromid  $C_2H_5 \cdot HgBr$ . Sehr ähnlich dem Chlorid (DÜ.). — Jodid  $C_2H_5 \cdot HgI$ . Farblose irisierende Blättchen (aus Äther-Alkohol) von sehr haftendem Geruch. Unzersetzt flüchtig (STR.; DÜ.); sublimiert bei  $100^\circ$ ; schwer löslich in Wasser; zersetzt sich am Licht (STR.). — Sulfid  $(C_2H_5 \cdot Hg)_2S$ . Gelblicher Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ammoniumsulfid (DÜ.). — Sulfat  $(C_2H_5 \cdot Hg)_2SO_4$ . Blättchen (DÜ.). — Nitrat  $C_2H_5 \cdot Hg \cdot NO_3$ . Prismen (STR.), talgartige Masse (DÜ.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (STR.). — Acetat  $C_2H_5 \cdot Hg \cdot O_2C \cdot CH_3$ . F:  $178^\circ$  (OTTO, A. 154, 199).

**3.  $\alpha$ -Hydroxymercuri-propan, Propylquecksilberhydroxyd  $C_3H_7OHg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ .** B. Halidsalze sowie Acetat entstehen aus Quecksilberdipropyl und den entsprechenden Säuren; das Jodid bildet sich außerdem aus Quecksilberdipropyl und 1 Mol.-Gew. Jod; es wird durch feuchtes Silberoxyd in das Hydroxyd übergeführt (CAHOURS, C. r. 76, 135, 749, 750; J. 1873, 517, 518). — Krystallinische Masse. — Salze: C. r. 76, 749; J. 1873, 517. — Chlorid  $C_3H_7 \cdot HgCl$ . Schuppen. — Bromid  $C_3H_7 \cdot HgBr$ . Schuppen. — Jodid  $C_3H_7 \cdot HgI$ . Farblose Schuppen (aus Alkohol) von unangenehmem Geruch. — Acetat  $C_3H_7 \cdot Hg \cdot O_2C \cdot CH_3$ . Tafeln.

**4.  $\beta$ -Hydroxymercuri-butan, sek. Butylquecksilberhydroxyd  $C_4H_9OHg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$ .** Nur als Jodid bekannt. — Jodid  $C_4H_9 \cdot HgI$ . B. Durch Behandeln von Quecksilberdi-*sek.*-butyl mit Jod in Äther (TAFEL, B. 39, 3631). Farblose, sehr unbeständige Krystalle, die sich rasch gelb färben.

**5. Isoamylquecksilberhydroxyd  $C_5H_{11}OHg = C_5H_{11} \cdot Hg \cdot OH$ .** Nur in Form von Salzen bekannt. — B. Das Chlorid entsteht aus Quecksilberdiisamyl und Chlorgas oder alkoh. Mercurichlorid; das Jodid beim Behandeln von Quecksilberdiisamyl erst mit Jod in Alkohol, dann mit festem Jod (FRANKLAND, DUFFA, Soc. 16, 421; A. 180, 112).

Chlorid  $C_5H_{11} \cdot HgCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $86^\circ$ . Sublimiert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — Jodid  $C_5H_{11} \cdot HgI$ . Sublimierbare Schuppen aus (Alkohol). F:  $122^\circ$ ; schwer löslich in Alkohol und siedendem Wasser, leicht in Äther.

**6.  $\alpha$ -Hydroxymercuri-n-octan, n-Octylquecksilberhydroxyd  $C_8H_{17}OHg = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot Hg \cdot OH$ .** B. Quecksilberdi-n-octyl gibt mit Jod das Jodid, mit Mercurichlorid das Chlorid, dessen alkoh. Lösung beim Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd das Hydroxyd liefert (EICHLEB, B. 12, 1881, 1892). — Die Base bildet gelbe Blättchen. F:  $75^\circ$ . Wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. Starke Base. — Chlorid  $C_8H_{17} \cdot HgCl$ . Weißer Niederschlag. — Jodid  $C_8H_{17} \cdot HgI$ . Krystalle. Leicht löslich in heißem Alkohol.

## 2. Verbindungen $C_n H_{2n-1} \cdot Hg \cdot OH$ , Hydroxymercuri-alkene, Alkenylquecksilberhydroxyde.

1. Hydroxymercuri-äthylen, Vinylquecksilberhydroxyd  $C_2H_4OHg = CH_2:CH \cdot Hg \cdot OH$ . Einige früher von K. A. HOFMANN und SAND (B. 33, 1347, 1349) als Vinylquecksilbersalze aufgefaßte Verbindungen (Jodid, Nitrat) sind nach SAND (B. 34, 1388) als  $[\beta\text{-Oxy-äthyl}]$ -quecksilbersalze (s. S. 684 f.) zu formulieren.

Polymere Vinylquecksilbersalze (polymere Äthenquecksilbersalze). Jodid  $[C_2H_3 \cdot HgI]_x$ . B. Durch Zufügen von Kaliumjodid zur alkal. Lösung des Sulfates  $C_6H_{10}O_{12}S_2Hg_4$  (Bd. I, S. 185) (K. A. HOFMANN, SAND, B. 33, 1352). Durch Alkalisieren einer sauren, mit Äthylen gesättigten Mercurinitratlösung und Vermischen des Filtrats mit Kaliumjodid (K. A. H., S.). Weiße Krystallfitter (aus verd. heißer Kalilauge). F: 161°. Wird durch Salzsäure unter Entw. von Äthylen zersetzt. — Sulfid  $[(C_2H_3 \cdot Hg)_2S]_x$ . B. Durch Einw. von Kaliumhydrosulfid auf die alkal. Lösung des Sulfats  $C_6H_{10}O_{12}S_2Hg_4$  (Bd. I, S. 185) (K. A. H., S., B. 33, 1353). Weißer Niederschlag. Wird von siedendem Wasser nicht verändert; unlöslich in heißer Kalilauge.

Verbindungen  $C_6H_{10}O_4Cl_4Hg_4$  und  $C_6H_{10}O_{12}S_2Hg_4$  aus Äthylen und Mercurichlorid bezw. Mercurisulfat s. Bd. I, S. 185.

$\beta$ -Chlor-vinyl-quecksilberchlorid  $C_2H_2Cl_2Hg = CHCl:CH \cdot HgCl$  s. Bd. I, S. 244, Zeile 5 v. o.

2.  $\gamma$ -Hydroxymercuri- $\alpha$ -propylen, Allylquecksilberhydroxyd  $C_3H_5OHg = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ . B. Aus Allylquecksilberjodid und feuchtem Silberoxyd (ZININ, J. pr. [1] 85, 273; A. 96, 363; KRASSOWSKI, Z. 1870, 528; B. 3, 625). — Nicht in reinem Zustand isoliert. Die alkal. Lösung liefert beim Eindampfen einen wasserlöslichen Sirup (Z.). Sie wird durch Salzsäure gefällt (Kr.). — Jodid  $C_3H_5 \cdot HgI$ . B. Aus Allyljodid und Quecksilber bei Gegenwart von etwas Jod (ZININ; LINNEMANN, A. 140, 180); ÖFFENHEIM (B. 4, 670) empfiehlt, dem Allyljodid ein gleiches Volum Alkohol zuzusetzen. Farblose Schuppen (aus Alkohol). Färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb (O.). Sublimiert bei 100° (Z.). F: 135° (Z.). Leicht löslich in Aceton (O.), schwer in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Wasser (Z.). 100 Tle. Schwefelkohlenstoff lösen bei 49° 18,7 Tle. (O.). — Bildet mit Jodwasserstoff Propylen und Quecksilberjodid (LI., A. Spl. 3, 262). Jod erzeugt Allyljodid (LI., A. Spl. 3, 262). Beim Erwärmen von Allylquecksilberjodid mit Kaliumjodid-lösung auf 100° bilden sich Diallyl und Quecksilber (Kr.). Dieselben Produkte entstehen bei der Einw. von Kaliumcyanidlösung (O.). Silbersalze fällen alles Jod als AgI (Z.). Die Einw. von Zinkdiäthyl führt zur Bildung von Quecksilberdiäthyl, Diallyl, Quecksilber und  $ZnI_2$  (Kr.; O.). Allylquecksilberjodid verursacht auf der Haut schmerzhaftes Blasen (O.).

3.  $[\beta\text{-}\beta\text{-Dimethyl-vinyl}]$ -quecksilberhydroxyd  $C_4H_8OHg = (CH_3)_2C:CH \cdot Hg \cdot OH$ . — Jodid  $C_4H_7 \cdot HgI$ . Ein Salz, dem K. A. HOFMANN, SAND (B. 33, 1358) diese Formel beilegt, siehe unter  $\beta$ -Oxy-isobutyl-quecksilbersalzen, S. 686.

## 3. Verbindung $C_n H_{2n-3} \cdot Hg \cdot OH$ , Hydroxymercuri-alkin, Alkynyl-quecksilberhydroxyd.

$\gamma$ -Hydroxymercuri-allylen, Propargylquecksilberhydroxyd  $C_3H_4OHg = CH:C \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ . Nur als Jodid bekannt. — Jodid  $C_3H_3 \cdot HgI$ . B. Aus Propargyljodid und Quecksilber (HENRY, B. 17, 1132). Gelbliche Krystalldrusen.

## B. Poly-hydroxymercuri-kohlenwasserstoffe.

1. Bis-hydroxymercuri-methan, Methylen-bis-quecksilberhydroxyd  $CH_4O_2Hg_2 = CH_2(Hg \cdot OH)_2$ . — Jodid  $CH_2I_2Hg_2 = CH_2(HgI)_2$  s. Bd. I, S. 592.

**2.  $\alpha$ . $\beta$ -Bis-hydroxymercuri-äthan, Äthylen-bis-quecksilberhydroxyd**  $C_2H_4O_2Hg_2 = HO \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ . Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid  $C_2H_4Cl_2Hg_2 = C_2H_4(HgCl)_2$ . B. Durch Kochen des Cyanides  $CN \cdot Hg \cdot (Hg) \cdot C \cdot C(Hg) \cdot Hg \cdot CN$  (Bd. II, S. 561) oder des Chlorides  $(ClHg)_2CH \cdot CH(HgCl)_2$  (Bd. I, S. 762, Z. 9 v. o.) mit rauchender Salzsäure (K. A. Hofmann, Eichwald, B. 33, 1338). Stark riechende, rechteckige Blätter (aus Äther). F: 173°. Sehr flüchtig. Hydrazin wirkt auch beim Kochen kaum ein. Kaliumjodid fällt aus der wäbr. Lösung weiße Nadelchen eines Jodids, das von kalten Säuren nicht angegriffen wird, sich aber in Natronlauge und Ammoniak löst und aus Alkohol und Äther in quadratischen Platten krystallisiert.  $H_2S$  fällt ein weißes Sulfid [Krystalle (aus Alkohol)]. — Das Chlorid ist giftig.

Bis-[oxydimercuri]-äthan  $C_2H_4O_2Hg_4 = HO \cdot Hg \cdot C(:Hg) \cdot C(:Hg) \cdot Hg \cdot OH$ . Salze dieser Base s. Bd. II, S. 561.

**3. Tris-hydroxymercuri-methan**  $CH_4O_3Hg_3 = CH(Hg \cdot OH)_3$ . — Jodid, Trisjodmercuri-methan, Quecksilberjodoform  $CHI_3Hg_3 = CH(HgI)_3$  s. Bd. II, S. 94.

**4.  $\alpha$ . $\alpha$ . $\beta$ . $\beta$ -Tetrakis-hydroxymercuri-äthan**  $C_2H_4O_4Hg_4 = (HO \cdot Hg)_2CH \cdot CH(Hg \cdot OH)_2$ . — Chlorid, Tetrakis-chlormercuri-äthan, Acetylen-tetrakis-mercurichlorid  $C_2H_4Cl_4Hg_4 = (ClHg)_2CH \cdot CH(HgCl)_2$ , s. Bd. I, S. 762.

**5. Hexakis-hydroxymercuri-äthan**  $C_2H_4O_6Hg_6 = (HO \cdot Hg)_3C \cdot C(Hg \cdot OH)_3$ .

Dianhydro-hexakis-hydroxymercuri-äthan, Äthanmercarbid  $C_2H_4O_4Hg_6 = O \langle \overset{Hg}{\underset{Hg}{\text{C}}} \rangle C(HgOH) \cdot C(HgOH) \langle \overset{Hg}{\underset{Hg}{\text{C}}} \rangle O$  und Derivate s. Bd. II, S. 562.

## C. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-Verbindungen.

### 1. Hydroxymercuri-derivate der Monooxy-Verbindungen.

#### 1. Hydroxymercuri-derivate des Äthanols $C_2H_5O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**$\beta$ -Hydroxymercuri-äthylalkohol, [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-quecksilberhydroxyd**  $C_2H_5O_2Hg = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ . Nur in Form von Salzen („Äthanolquecksilbersalzen“) bekannt. — B. Das Chlorid entsteht durch Sättigen einer alkalisch gehaltenen Mercurinitratlösung mit Äthylen, Zufügen von 1 Mol.-Gew. Chlorkalium und Fällen mit Kohlendioxyd (K. A. Hofmann, Sand, B. 33, 1344); Gleichgewicht für die Bildung des Chlorides beim Einleiten von Äthylen in  $HgCl_2$ -Lösung: Sand, Breest, Ph. Ch. 59, 424. — Die Salze werden von Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Äthylen zersetzt (K. A. H., Sa., B. 33, 1342, 2693; Sa., Singer, B. 35, 3180). Die alkal. Lösung der Salze bleibt auf Zusatz von Kaliumjodid klar; sie gibt mit Schwefelkalium eine weiße Fällung, die sich in heißer Kalilauge auflöst (K. A. H., Sa., B. 33, 2695). Beim kurzen Aufkochen des Bromides mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Verbindung  $[C_2H_5O_2BrHg]_x$  (S. 685) (Sand, B. 34, 1390; Sand, Privatmitteilung). Erhitzt man das  $\beta$ -Oxy-äthyl-quecksilberbromid mit Essigsäureanhydrid und verdampft dieses auf dem Wasserbade, so erhält man Brommercuriäthylacetat (Sand, A. 339, 188). Das Bromid wird von Brom und Alkali zur Brommercuriessigsäure  $BrHg \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 687) oxydiert (H., Sa., B. 33, 1345). Durch Einw. von Natriumäthylat auf das Bromid in Alkohol entsteht eine Verbindung  $C_2H_4OHg = CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O$  oder

$CH_2:CH \cdot Hg \cdot OH$  (?) [weißes Pulver, F: 146°, sehr leicht löslich in Wasser] (K. A. H., Sa., B. 33, 1347). Die Reduktion des Jodides durch Natriumamalgam und Wasser oder durch Elektrolyse in alkal. Lösung führt zu Äthylalkohol (Sa., Sr., B. 35, 3180). Beim Kochen des Jodides mit Jod-Jodkalium-Lösung entsteht Glykoljodhydrin (Sa., B. 34, 1388).

Salze. Chlorid, „Äthanolquecksilberchlorid“,  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgCl$ . Krystalle (aus Methylalkohol). F: 155° (K. A. H., Sa., B. 33, 1345). — Bromid  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgBr$ . Blättchen (aus Methylalkohol). F: 158° (K. A. H., Sa., B. 33, 1345). Löst sich in 20,48 Tln. Alkohol von 20° und in 3,33 Tln. siedendem Alkohol; ziemlich leicht

löslich in siedendem Äther; wird von kalter verd. Salzsäure, sowie 30% iger Essigsäure unter Entwicklung von Äthylen zerlegt (K. A. H., SA., B. 33, 2693). Löslich in Ammoniak (BILLMANN, B. 33, 1648). — Jodid  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgI}^1$ . Blättchen (aus Methylalkohol). F:  $147^\circ$  (K. A. H., SA., B. 33, 1347). Leicht löslich in heißen Alkoholen, ziemlich in heißem Wasser. Salzsäure oder Cyankalium zersetzt unter Entwicklung von Äthylen. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Kalilauge entsteht alkalion unlösliche Oxydimercuriessigsäure (Bd. II, S. 561). Löst sich in 1 Mol.-Gew. wäbr. oder alkoh. Kali; aus diesen Lösungen fällt  $\text{CO}_2$  das Jodid wieder aus. Löst sich in 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat; die Lösung scheidet beim Erhitzen mit Methyljodid wieder Äthanolquecksilberjodid ab. Methyljodid allein zersetzt bei  $150^\circ$  unter Bildung von Quecksilberjodid und Alkylenen. — Sulfid  $(\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg})_2\text{S}$ . Weißer krystallinischer Niederschlag (K. A. H., SA., B. 33, 1350). — Hydrosulfid  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{SH}$ . Krystallfitter (aus Wasser) (K. A. H., SA., B. 33, 1350). — Nitrat  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{NO}_3^1$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser; verpufft beim Erhitzen (K. A. H., SA., B. 33, 1349). —  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgBr} + \text{NH}_3$ . Krystallinisches Pulver. F:  $150^\circ$  (K. A. H., SA., B. 33, 1345). —  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgCl} + \text{HgCl}_2$ . B. Durch mehrstündiges Einleiten von Äthylen in eine nicht ganz gesättigte wäbr.  $\text{HgCl}_2$ -Lösung, neben der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Hg}_4$  (Bd. I, S. 185) (K. A. H., SA., B. 33, 1344, 2693). Platten (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich. Bei der Einw. von Kalilauge wird die eine Hälfte des Quecksilbers als Oxyd gefällt, während die andere Hälfte in Lösung bleibt. Kaliumcyanid sowie Säuren zersetzen unter Entwicklung von Äthylen.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus der wäbr. Lösung alles Quecksilber als Sulfid.

Verbindung  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{BrHg}]_x$ . B. Durch Aufkochen von  $\beta$ -Oxy-äthyl-quecksilberbromid mit Essigsäureanhydrid (SAND, B. 34, 1390; SAND, *Privatmitteilung*). — Feinkrystallinisches Pulver. F: ca.  $117$ – $118^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser und organischen Solvenzien; leicht löslich in Kalilauge und konz. Salzsäure.

$[\beta$ -Hydroxymercuri-äthyl]-acetat,  $[\beta$ -Acetoxy-äthyl]-quecksilberhydroxyd  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{Hg} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH}$ . Nur als Bromid bekannt. — Bromid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgBr}$ . B. Beim Erhitzen von  $[\beta$ -Oxy-äthyl]-quecksilberbromid mit Essigsäureanhydrid (SAND, SINGER, A. 329, 188). — Blättchen. F:  $75^\circ$ . — Entwickelt mit Salzsäure Äthylen.

$\beta, \beta'$ -Bis-hydroxymercuri-diäthyläther, Diäthyläther- $\beta, \beta'$ -bis-quecksilberhydroxyd  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Hg}_2 = \text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH})_2$ . Zur Konstitution vgl. SAND, B. 34, 2906. — Nur in Form von Salzen bekannt. — B. Beim Einleiten von Äthylen in eine konz., schwach angesäuerte Mercurisulfatlösung entsteht ein Niederschlag  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Hg}_4$  (Bd. I, S. 185), aus dessen Lösung in wäbr. Kalilauge  $\text{CO}_2$  das Carbonat (K. A. HOFMANN, SAND, B. 33, 1352), Kaliumjodid das Jodid (SA., B. 34, 1391) ausfällt; das Chlorid bzw. Bromid entsteht durch Versetzen dieser alkal. Lösung mit Kaliumchlorid bzw. -bromid und Einleiten von  $\text{CO}_2$  (K. A. H., SA., B. 33, 1351). — Die alkal. Lösung der Diäthylätherbisquecksilbersalze gibt mit Kaliumjodid einen weißen Niederschlag, mit Schwefelkalium eine weiße Fällung, die sich in kochender Kalilauge nicht löst (K. A. H., SA., B. 33, 2695). Beim Kochen des Jodides mit Jod-Jodkaliumlösung entsteht  $\beta, \beta'$ -Dijod-diäthyläther (Bd. I, S. 339) (SA., B. 34, 1391). Das Bromid gibt mit alkal. Stannitlösung Diquecksilberdiäthylenoxyd (s. u.) (SA., B. 34, 2913). — Chlorid  $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgCl})_2$ . Körnig-krystallinischer Niederschlag. F: ca.  $190^\circ$ ; schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther (K. A. H., SA., B. 33, 1351; vgl. auch B. 33, 2693). — Bromid  $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgBr})_2$ . Krystallpulver. Sintert oberhalb  $200^\circ$ . Kaum löslich in Wasser und Äther, löslich in 6595 Tln. Alkohol von  $24^\circ$  (K. A. H., SA., B. 33, 1351, 2694). — Jodid  $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgI})_2$ . Krystallmehl (aus siedender Natron- oder Kalilauge) (SAND, B. 34, 1391, 2907). — Carbonat  $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{O})_2\text{CO}$  (K. A. H., SA., B. 33, 1352).

Diquecksilberdiäthylenoxyd  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg}_2 = \text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{Hg}_2$ . B. Durch Einw. alkal. Stannitlösung auf Diäthylätherbisquecksilberbromid (SAND, B. 34, 2913). — Grauvioletter bis blauschwarzer Niederschlag. Sintert bei  $80^\circ$ , schmilzt bei  $140$ – $150^\circ$ . Unlöslich in Wasser, Alkalien, organischen Solvenzien. — Wird von rauchender Salzsäure in Äthylen und  $\text{HgCl}$  gespalten. Liefert beim Erhitzen mit Äther oder Benzol auf  $140^\circ$  Quecksilberdiäthylenoxyd (vgl. unten).

Quecksilberdiäthylenoxyd  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg} = \text{O} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{Hg}$  s. Syst. No. 4720.

## 2. Hydroxymercuriderivate des Propanols-(2) $\text{C}_3\text{H}_5\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ .

<sup>1</sup>) Von K. A. HOFMANN, SAND (B. 33, 1341, 1343, 1347, 1349) als Salz des Vinylquecksilberhydroxyds  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH}$  aufgefaßt; zur Konstitution vgl. SAND, B. 34, 1388 Anm. 2.

**Hydroxymercuri-isopropylalkohol, [ $\beta$ -Oxy-propyl]-quecksilberhydroxyd**  
 $C_3H_8O_2Hg = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ . Nur in Form von Salzen („Propanolquecksilbersalzen“) bekannt. — *Darst.* Man leitet Propylen in Lösungen von Mercurinitrat oder -acetat ein, versetzt mit Kalilauge, setzt auf 1 At.-Gew. Hg genau 1 Mol.-Gew. Kaliumjodid hinzu und fällt nach 12 Stunden das Jodid durch Kohlendioxyd; auf entsprechende Weise sind Chlorid und Bromid erhältlich (K. A. HOFMANN, SAND, B. 33, 1355). — Liefert (in Form des Acetates) mit Kaliumpermanganat eine weiße, unlösliche Verbindung  $C_6H_{12}O_6Hg_2$  (SA., GENSSLER, B. 36, 3705). Das Jodid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam und Wasser, sowie bei der elektrolytischen Reduktion Isopropylalkohol (SA., SINGER, B. 35, 3180). Aus der alkal. Lösung des Chlorides fällt  $H_2S$  ein weißes Sulfid, das durch mehr  $H_2S$  gelöst wird (K. A. H., SA., B. 33, 1356). — Chlorid  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HgCl$ . Prismen (aus Äther). F: ca.  $53^\circ$  (K. A. H., SA., B. 33, 1356). — Bromid  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HgBr$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). F:  $76^\circ$  (K. A. H., SA., B. 33, 1355). — Jodid  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HgI$ . Nadeln (aus Äther oder Benzol). F:  $68^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin (K. A. H., SA., B. 33, 1355).

**Diisopropylätherbisquecksilberhydroxyd**  $C_6H_{14}O_2Hg_2 = O[CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH]_2$ . Nur in Form von Salzen bekannt. — Bromid  $O[CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot HgBr]_2$ . B. Entsteht neben dem Salz  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HgBr$  (s. o.) bei Zusatz von KBr zu alkalischer Propylen-Mercurisalz-Lösung (SA., G., B. 36, 3704). Schweres Krystallpulver. Unlöslich in organischen Mitteln. — Jodid  $O[CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot HgI]_2$ . Weiße unlösliche Masse (SA., G.).

### 3. Hydroxymercuriderivate des Methylpropanols-(2) $C_4H_{10}O = (CH_3)_3C \cdot OH$ .

**Hydroxymercuri-trimethylcarbinol, [ $\beta$ -Oxy-isobutyl]-quecksilberhydroxyd**  
 $C_4H_{10}O_2Hg = (CH_3)_3C(OH) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ . Nur in Form von Salzen („Butanolquecksilbersalzen“) bekannt. Diese entstehen durch Sättigen einer alkalisch gehaltenen Lösung von 1 Mol.-Gew. Mercurinitrat mit Isobutylen, Zufügen von 1 Mol.-Gew. Kaliumhalogenid und Fällen mit Kohlendioxyd (K. A. HOFMANN, SAND, B. 33, 1356). — Chlorid  $(CH_3)_3C(OH) \cdot CH_2 \cdot HgCl$ . Krystalle (aus Äther). F:  $52^\circ$ . — Bromid  $(CH_3)_3C(OH) \cdot CH_2 \cdot HgBr$ . Prismen (aus Äther oder Benzol). F:  $66^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Wasser. Entwickelt bei der Zers. mit Salzsäure Isobutylen. Aus der absol.-äther. Lösung fällt Ammoniak die Verbindung  $C_4H_9ONBrHg = C_4H_9ONrHg + NH_3$  als dichten weißen Niederschlag.  $H_2S$  fällt aus der alkal. Lösung ein öliges Sulfid, das durch überschüssigen  $H_2S$  gelöst wird. — Jodid  $(CH_3)_3C(OH) \cdot CH_2 \cdot HgI$ <sup>1)</sup>. Spieße (aus Äther). Prismen (aus Benzol oder  $CS_2$ ).

## 2. Hydroxymercuri-derivate der Dioxy-Verbindungen.

### 1. Hydroxymercuri-derivate des Propandiols-(1.2) $C_3H_8O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**$\gamma$ -Hydroxymercuri-propylenglykol, [ $\beta,\gamma$ -Dioxy-propyl]-quecksilberhydroxyd**  
 $C_3H_8O_3Hg = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ . Nur in Form von Salzen bekannt. — B. Zur Gewinnung des Bromids löst man 100 g gelbes Quecksilberoxyd in 20%iger Salpetersäure, versetzt mit verd. Kalilauge bis zur Bildung eines bleibenden weißen Niederschlages, fügt darauf abwechselnd Allylalkohol und so viel Kalilauge hinzu, daß der durch den Allylalkohol gelöste Niederschlag wieder erscheint, und fährt mit dieser alternierenden Behandlung fort, bis sich plötzlich ein dunkler Niederschlag bildet; hierauf gibt man zu der Lösung Bromkalium (auf 1 At.-Gew. Hg 1 Mol.-Gew. KBr), läßt 24 Stunden stehen und sättigt mit  $CO_2$  (K. A. HOFMANN, SAND, B. 33, 2698). — Bromid  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HgBr$ . Krystalle (aus Benzol + Aceton). F:  $84-86^\circ$ ; zersetzt sich bei  $110^\circ$  (K. A. H., SA.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton. — Jodid  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HgI$ . Kryställchen (aus Benzol oder Aceton). F: ca.  $80^\circ$  (K. A. H., SA.). Gibt mit Jod bei  $40^\circ$  ein flüssiges Jodhydrin; wird von Essigsäure in Quecksilbersalze und Allylalkohol zerlegt (SA., B. 34, 1392).

Salze der Form  $AcHg \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} O-CH_2 \\ | \\ CH_2-O \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot HgAc$  s. Syst. No. 2950.

<sup>1)</sup> Das Jodid wurde von K. A. HOFMANN, SAND (B. 33, 1358) auf Grund von Quecksilberbestimmungen, die nach SAND (B. 34, 1388 Anm. 2) wahrscheinlich falsch waren, als  $C_4H_9HgI$  formuliert. Die Analogie mit den entsprechenden [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-quecksilbersalzen (S. 684 f.) macht es wahrscheinlich, daß auch das Jodid ein Salz des [ $\beta$ -Oxy-isobutyl]-quecksilberhydroxyds war.

## 2. Hydroxymercuri-derivate des 2.6-Dimethyl-heptandiols-(2.6) $C_9H_{20}O_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ .

$\beta, \zeta$ -Dioxy- $\gamma$ -hydroxymercuri- $\beta, \zeta$ -dimethyl-heptan, [ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-[ $\gamma$ -oxy-isoamyl]-carbin-quecksilberhydroxyd  $C_9H_{20}O_2Hg = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(Hg \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . Nur in Form des Jodides bekannt, das in zwei Modifikationen auftritt.

Labiles Jodid, „labiles ( $\beta$ ) Quecksilberdimethylheptandioljodid“  $C_9H_{19}O_2IHg = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(HgI) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . B. Neben zwei isomeren Quecksilberdimethylheptenoxydjodiden  $C_9H_{17}OIHg$  (Syst. No. 2665) durch kurze Einw. alkal. Mercuriacetatlösung auf 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6) und Fällen mit Kaliumjodid (SAND, SINGER, B. 35, 3185; A. 329, 172). — Öl. Leicht löslich in Alkali. Geht beim Kochen mit Benzol in die stabile Verbindung über.

Stabiles Jodid, „stabiles ( $\alpha$ ) Quecksilberdimethylheptandioljodid“  $C_9H_{19}O_2IHg = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(HgI) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . B. Durch Umlagerung der labilen Verbindung mittels Alkalien oder siedenden Benzols (SA., SI.). — Krystalle (aus Benzol). F: 124—125°. In Alkali und in Benzol schwerer löslich als die labile Verbindung.

## D. Hydroxymercuri-derivate der Oxo-Verbindungen.

### 1. Hydroxymercuri-derivate des Äthanals $C_2H_4O = CH_3 \cdot CHO$ .

Oxydimercuri-acetaldehyd  $C_2H_2O_2Hg_2 = OHC \cdot C(Hg) \cdot Hg \cdot OH$  (bekannt nur in Form von Salzen) s. Bd. III, S. 606.

Tris-hydroxymercuri-acetaldehyd  $C_2H_4O_4Hg_3 = OHC \cdot C(Hg \cdot OH)_3$  (bekannt nur in Form von Salzen) s. Bd. III, S. 607.

### 2. Hydroxymercuri-derivate des Propanons $C_3H_6O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ .

Acetat des Oxydimercuri-acetons  $C_6H_8O_3Hg_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(Hg) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  s. Bd. III, S. 622.

Verbindung  $C_6H_{10}O_5Hg_4 = O \langle \frac{Hg}{Hg} \rangle CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot O \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH \langle \frac{Hg}{Hg} \rangle O$  s. Bd. I, S. 765.

$\alpha, \alpha, \alpha$ -Tris-chlormercuri-aceton  $C_3H_3OCl_3Hg_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(HgCl)_3$  s. Bd. III, S. 622.

### 3. Hydroxymercuri-derivat des Butanons $C_4H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

[Tris-chlormercuri-methyl]-äthyl-keton  $C_4H_7OCl_3Hg_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C(HgCl)_3$  s. Bd. III, S. 630.

## E. Hydroxymercuri-derivate der Carbonsäuren.

### 1. Hydroxymercuri-derivate der Monocarbonsäuren.

#### 1. Hydroxymercuri-derivate der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$ .

Hydroxymercuri-essigsäure  $C_2H_3O_3Hg = HO_2C \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Lösen des Anhydrids (S. 688) in Natronlauge (SCHRAUTH, SCHOELLER, B. 41, 2091). —  $Cu(C_2H_3O_3Hg)_2$ . — Brommercuri-essigsäure, Bromquecksilber-essigsäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot HgBr$ . B. Durch Einw. von Brom und Kalilauge auf die alkoh. Lösung des [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-quecksilberbromids (S. 684) (K. A. HOFMANN, SAND, B. 33, 1345). Durch 12stündiges Behandeln einer alkoh. Lösung von Mercuribromid mit überschüssigem Brom, Fällen mit Wasser und Übersättigen mit Kalilauge (K. A. H., SA., B. 33, 1345). In sehr geringer Ausbeute (neben viel Oxalsäure) bei der Oxydation von [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-quecksilberbromid mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (SAND, SINGER, A. 329, 189).



Nadeln (aus Wasser). F: 198° (SA., SI.). — Verbindung  $C_2H_3O_3Hg_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O \cdot CHO$ . B. Durch Fällen der Lösung des Hydroxymercuri-essigsäure-anhydrids in Ameisensäure mit absol. Alkohol (SCHRAUTH, SCHOELLER, B. 41, 2092). Krystallinische Masse. Unlöslich in den üblichen Solvenzien. Zersetzt sich beim Erhitzen unter lebhaftem Funkensprühen. Wird beim längeren Aufbewahren, besonders am Licht unter Zers. grau.

Hydroxymercuri-essigsäure-anhydrid  $[C_2H_3O_3Hg]_x = [O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Hg]_x$ . B.

Durch Schütteln von Quecksilberdimalonsäure-tetramethylester (S. 680) mit n-Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure (SCHRAUTH, SCHOELLER, B. 41, 2090; vgl. D. R. P. 208634; C. 1909 I, 1520). In die siedende Lösung von 100 g Malonsäure und 120 g NaOH in 300–400 g Wasser trägt man 200 g gefälltes Quecksilberhydroxyd ein (SCHR., SCH., B. 41, 2093; vgl. D. R. P. 208634, 213371; C. 1909 I, 1520; II, 1393; vgl. dagegen BILLMANN, WITT, B. 42, 1067). — Steinharte hornartige Masse. Bräunt sich gegen 200°; verpufft gegen 250°. Unlöslich in indifferenten Solvenzien. — Löst sich leicht in Alkalien zu Alkalisalzen der Hydroxymercuri-essigsäure. Leicht löslich in kaltem, 10%igem Ammoniak; nach einiger Zeit tritt Zers. ein. Halogenwasserstoffsäuren zersetzen völlig unter Bildung von Quecksilberhalogeniden. Schwefelammonium scheidet Quecksilbersulfid ab.

Verbindung  $C_2HO_3Cl_2HgK_2 = KO_2C \cdot CHCl \cdot HgCl + KCl$  s. Bd. III, S. 600, Z. 11 v. u.

Oxydimercuriessigsäure  $C_2H_3O_3Hg_2 = HO_2C \cdot C(Hg) \cdot Hg \cdot OH$  s. Bd. II, S. 560.

Anhydro-tris-hydroxymercuri-essigsäure  $C_3H_4O_4Hg_3 = HO_2C \cdot C(Hg \cdot OH) < \begin{smallmatrix} Hg \\ Hg \end{smallmatrix} > O$  und Derivate s. Bd. II, S. 561f.

## 2. Hydroxymercuri-derivate der Propansäure $C_3H_5O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Hydroxymercuri-propionsäure  $C_3H_4O_3Hg = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$ . B. Durch Auflösen des Anhydrides (s. u.) in 1 Mol.-Gew. Natronlauge (SCHOELLER, SCHRAUTH, B. 42, 783). — Natriumsalz. Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion; sonst unlöslich. Die wäbr. Lösung wird durch die Luftkohensäure unter Abscheidung des Anhydrids zersetzt. Physiologische Wirkung: F. MÜLLER, B. 42, 784. —  $Cu(C_3H_4O_3Hg)_2$ . Blauer Niederschlag.

$\alpha$ -Hydroxymercuri-propionsäure-anhydrid  $[C_3H_4O_3Hg]_x = [O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot Hg]_x$ .

B. Aus Hydroxymercuri-methylmalonsäure-dimethylester (S. 689) durch kurzes Aufkochen mit n-Natronlauge (SCHO., SCHR., B. 42, 782; vgl. D. R. P. 208634; C. 1909 I, 1520). Aus Quecksilberacetamid  $Hg(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (Bd. II, S. 177), Methylmalonsäuredimethylester und Soda in Wasser (SCHO., SCHR., B. 42, 784). — Amorph. Beginnt bei etwa 150°, sich zu zersetzen. Unlöslich in den organischen Solvenzien. Halogenwasserstoffsäuren zersetzen unter Bildung von Quecksilberhalogeniden. — Alkalien bewirken Aufspaltung zu Salzen  $CH_3 \cdot CH(HgOH) \cdot CO_2 \cdot Me$ .

$\beta$ -Hydroxymercuri-propionsäure  $C_3H_5O_3Hg = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ . Physiologische Wirkung des Natriumsalzes: SCHOELLER, SCHRAUTH, B. 42, 784.

$\beta$ -Hydroxymercuri-propionsäure-anhydrid  $C_3H_4O_4Hg = O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg (?)$ .

B. Beim Erhitzen der Lösung von  $\beta, \beta'$ -Quecksilber-dipropionsäure (S. 680) in der 10fachen Menge Wassers auf 100° (E. FISCHER, B. 40, 389). — Farblose krystallinische Masse. Färbt sich gegen 190° grau und zersetzt sich bei höherer Temp. Sehr wenig löslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Solvenzien; leicht in Alkalien und beim Erwärmen in verd. Mineralsäuren.

## 2. Hydroxymercuri-derivate der Dicarbonsäuren.

### 1. Hydroxymercuriderivat der Propandisäure $C_3H_4O_4 = CH_2(CO_2H)_2$ .

Bis-hydroxymercuri-malonsäure-diäthylester  $C_7H_{11}O_6Hg_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(Hg \cdot OH)_2$  s. Bd. III, S. 771.

## 2. Hydroxymercuri-derivate der Methylpropandisäure $C_4H_6O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Hydroxymercuri-methylmalonsäure-dimethylester**  $C_6H_{10}O_6Hg = (CH_3 \cdot O_2C)_2C(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$ . B. Aus Methylmalonsäuredimethylester und  $HgO$  in Wasser bei  $37^\circ$  (SCHOELLER, SCHRAUTH, B. 42, 781). — Wurde nur als amorphe, nicht ganz reine Masse erhalten. Beginnt bei  $235^\circ$ , sich unter Bräunung zu zersetzen. Löst sich in den gebräuchlichen sauren Lösungsmitteln, wahrscheinlich unter Salzbildung. — Mit Ammoniumsulfid tritt Schwarzfärbung ein. Beim Kochen mit Halogenwasserstoffsäuren wird Methylmalonsäuredimethylester zurückgebildet. Beim Behandeln mit siedender n-Natronlauge erhält man  $\alpha$ -Hydroxymercuri-propionsäure-anhydrid (S. 688).

## F. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren.

### 1. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

#### 1. Hydroxymercuri-derivate der Propanol-(3)-säure $C_3H_6O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -hydroxymercuri-propionsäure**  $C_3H_6O_4Hg = HO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. SCHOELLER, SCHRAUTH, B. 42, 783.

Verbindung  $C_{12}H_{18}O_{16}SHg_2 = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot Hg \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot Hg \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot O \cdot Hg \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$  (?). B. Aus Acrylsäure und stark saurer Mercurisulfatlösung (BIILMANN, B. 35, 2573). — Weißer, sehr hygroskopischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol. Geht durch Kochen mit Wasser in das innere Anhydrid der  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -hydroxymercuri-propionsäure (s. u.) und ein schwefelsäurereicheres lösliches Sulfat über.

Anhydrid der  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -hydroxymercuri-propionsäure  $[C_3H_4O_3Hg]_x = \left[ \begin{array}{c} HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot Hg \\ \quad \quad \quad CO \cdot O \end{array} \right]_x$ . Zur Konstitution vgl. SCHOELLER, SCHRAUTH, B. 42, 783. — B.

Durch Einw. von gefällttem Quecksilberoxyd auf 4%ige Acrylsäurelösung (BIILMANN, B. 35, 2572) Durch Kochen der Verbindung  $C_{12}H_{18}O_{16}SHg_2$  (s. o.) mit Wasser (B.). — Schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren und Alkalien. — Ammoniumsulfid fällt aus der ammoniakalischen Lösung Quecksilbersulfid. Mit Chlornatrium und Chlorammonium entstehen neutral reagierende, durch Ammoniak nicht fällbare Lösungen der Salze  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(HgCl) \cdot CO_2Me$ . Kaliumjodid liefert Kaliumacrylat, Quecksilberjodid und Kaliumhydroxyd.

#### 2. Hydroxymercuri-derivate der Butanol-(3)-säure-(1) $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -hydroxymercuri-buttersäure**  $C_4H_8O_4Hg = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. BIILMANN, B. 42, 783.

Anhydrid  $[C_4H_6O_3Hg]_x = \left[ \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot Hg \\ \quad \quad \quad CO \cdot O \end{array} \right]_x$ . B. Man löst 7,02 g Mercuriacetat in 15 ccm heißem Wasser, das mit etwas Essigsäure versetzt ist; die filtrierte Lösung wird mit 2,58 g Crotonsäure versetzt, die sich beim Erhitzen schnell löst; die abgekühlte Lösung wird mit 150 ccm Alkohol gefällt (BIILMANN, B. 43, 579). — Weißer Niederschlag. Löslich in Natronlauge; aus der alkal. Lösung fällt  $H_2S$  Schwefelquecksilber aus (LEY, B. 33, 1014); im Filtrat befindet sich  $\beta$ -Oxy-buttersäure (B.).

### 2. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

#### 1. Hydroxymercuri-derivate der Butanoldisäure $C_4H_6O_5 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -hydroxymercuri-bernsteinsäure,  $\beta$ -Hydroxymercuri-dl-äpfelsäure  
 $C_4H_4O_6Hg = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$ . —  $\beta$ -Acetoxymmercuri-dl-äpfel-  
 saures Quecksilber  $\begin{matrix} HO \cdot CH \cdot CO_2 \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg \cdot CH \cdot CO_2 \end{matrix} \rangle Hg + 2H_2O$ . B. Man fügt eine Lösung  
 von 11,6 g Maleinsäure in 100 ccm Wasser zu einer Lösung von 60 g Mercuriacetat in 600 ccm  
 Wasser; den nach einiger Zeit ausfallenden Niederschlag wäscht man mit essigsaurem Wasser,  
 Alkohol und Äther (BILLMANN, B. 43, 578; vgl. B. 35, 2576). Weißer Niederschlag. Un-  
 löslich in Wasser, Alkohol; leicht löslich in Säuren. Alkalien zersetzen unter Bildung von  
 Quecksilberoxyd. Mit Natriumchlorid entsteht die Verbindung  $NaO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2Na) \cdot$   
 $HgCl$ . Kaliumjodid spaltet in  $HgI_2$ , KOH, essigsaures und maleinsaures Kalium.

## 2. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_5$ .

$\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -hydroxymercuri- $\alpha$ -methyl-bernsteinsäure  $C_5H_8O_5Hg = HO_2C \cdot$   
 $C(CH_3)(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$  oder  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha$ -hydroxymercuri- $\alpha$ -methyl-bernstein-  
 säure  $C_5H_8O_5Hg = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$ . — Oxy-acetoxymmercuri-  
 methylbernsteinsaures Quecksilber  $(HO)(CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg)(CH_3)C_2H(CO \cdot O)_2Hg$ . B.  
 Durch Einw. von Mercuriacetat auf eine wäbr. Citraconsäurelösung (BILLMANN, B. 35, 2579).  
 Mikrokristallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol; löslich in Säuren. Wird  
 von Alkalien zersetzt.

$\alpha$ -Hydroxymercuri- $\alpha$ -[oxymethyl]-bernsteinsäure  $C_5H_8O_5Hg = HO_2C \cdot CH_2 \cdot$   
 $C(CO_2H)(CH_2 \cdot OH) \cdot Hg \cdot OH$  oder  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[hydroxymercuri-methyl]-bernsteinsäure  
 $C_5H_8O_5Hg = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)(OH) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ . — Quecksilbersalz  $(C_5H_8O_5Hg)_2Hg$   
 $+ 3H_2O$ . B. Durch Einw. von Mercurisulfat auf eine wäbr. Itaconsäurelösung, Fälln mit  
 Alkohol und Kochen des Niederschlages mit Wasser (BILLMANN, B. 35, 2578). Rötliches  
 Pulver. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Säuren, Natriumchlorid- und Kaliumjodid-  
 Lösung. Wird von Alkalien zersetzt.

## XXXVI. C-Natrium-Verbindung.

**Natriumäthyl**  $C_2H_5Na$ . — Verbindung von Natriumäthyl mit Zinkdiäthyl  $NaC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2$ , s. S. 675.

## XXXVII. C-Gold-Verbindungen.

**Diäthylgoldbromid**  $C_4H_{10}BrAu = (C_2H_5)_2AuBr$ . *B.* Man läßt Äthylmagnesiumbromid (aus 5 g Mg und der berechneten Menge  $C_2H_5Br$ ) in 200 ccm absol. Äther langsam zu einer mit Kältemischung gekühlten Lösung von 22 g Auribromid in 150 ccm Äther fließen, zersetzt mit Eis und verd. Essigsäure und extrahiert mit Petroläther (POPE, GIBSON, *Soc.* 91, 2063). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F:  $58^\circ$  (Zers.). Verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temp. Sehr leicht löslich in Benzol, Petroläther, Chloroform und Äther, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei  $70^\circ$  explosionsartig; zersetzt sich in Berührung mit Wasser am Licht unter Abscheidung von Gold. Die Lösungen scheiden beim Erwärmen Gold ab. Liefert mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform Äthylgolddibromid (s. u.). —  $(C_2H_5)_2AuBr + NH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Diäthylgoldbromid mit verd. wäBr. Ammoniak (P., G.). Farblose Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca.  $60^\circ$ . Löslich in Benzol, Aceton und Chloroform; löslich in verd. Salzsäure und verd. Ammoniak. Die Lösung in Salzsäure ist beim Kochen beständig. Platinchlorid bildet auch beim Kochen keinen Niederschlag;  $AgNO_3$  fällt  $AgBr$ .

**Äthylgolddibromid**  $C_4H_8Br_2Au = C_2H_5 \cdot AuBr_2$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Brom und Diäthylgoldbromid in Chloroform (POPE, GIBSON, *Soc.* 91, 2064). — Rubinrote Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in organischen Mitteln, sehr wenig in Wasser. — Viel beständiger als das Diäthylgoldbromid. Ammoniak erzeugt ein hellgelbes, explosives, in Wasser und Aceton unlösliches Pulver.

## XXXVIII. C-Platin-Verbindungen.

**Trimethylplatinhydroxyd**  $C_3H_9Pt \cdot (CH_3)_3Pt \cdot OH$ . *B.* Das Jodid entsteht durch Eingießen einer absol.-äther. Lösung von  $PtCl_4$  in eine Lösung von Methylmagnesiumjodid in einem Gemisch von Äther und Benzol (POPE, PEACHEY, *Soc.* 95, 573); man erhält die freie Base aus dem Jodid in Aceton + Benzol durch  $Ag_2O$ . — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol); krystallisiert aus Essigester und Benzol mit dem Lösungsmittel, das an der Luft abgegeben wird. Löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Unlöslich in Alkalien und kalten Mineralsäuren. löslich in warmer Salpetersäure. Verbrennt beim Erhitzen explosionsartig. — Salze.  $C_3H_9Pt \cdot Cl$ . Farblose Krystalle (aus Chloroform). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aceton, Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform. —  $C_3H_9Pt \cdot I$ . Gelbe Platten (aus Benzol oder Chloroform); krystallisiert mit den Lösungsmitteln und wird beim Liegen durch Verlust des Lösungsmittels undurchsichtig. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Äther, Alkohol, Aceton und Petroläther, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen erfolgt Zers. unter schwacher Explosion. Ist gegen Brom, Jod, konz. Säuren, Alkali und Alkalisulfid in der Kälte beständig. —  $C_3H_9Pt \cdot I + 2NH_3$ . *B.* Beim Erhitzen des Jodids mit einem Gemisch von Benzol, Alkohol und konz. Ammoniak auf dem Wasserbade (Po., PR.). Weiße Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, schwer in Benzol, Äther, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Chloroform und Petroläther. Entwickelt mit Kaliumhydroxyd Ammoniak. —  $(C_3H_9Pt)_2SO_4 + 2H_2O$ . Farblose rechteckige Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther, Äther und Chloroform. Zersetzt sich beim Austreiben des Krystallwassers. — Nitrat. Sehr zerfließliche farblose Tafeln (aus Wasser).

**Äthylen-platochlorid, Äthylen-platinchlorür**  $C_2H_4Cl_2Pt$  und davon sich ableitende Salze siehe Bd. I, S. 185.

# Register für den vierten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

## A.

Acet. s. auch Aceto- und Acetyl-.  
 Acetaldehydäthylimid 107.  
 Acetalyl-amin 308.  
 - harnstoff 311.  
 - hydrazin 553.  
 Acetaminoessigsäure 354.  
 Acetaminoessigsäure-amid 355.  
 - chlorid 355.  
 - hydrazid 355.  
 Acetamino-isobuttersäure 416.  
 - isobuttersäureäthylester 416.  
 - isobuttersäurenitril 416.  
 - propionaldehyddiäthyl-  
 - acetal 314.  
 - propionsäure 394.  
 - propionsäureäthylester 395.  
 - propionsäureamid 395.  
 - propionsäurenitril 395.  
 - thioisobuttersäureamid 416.  
 Acetessigsäureäthylestergly-  
 - cylhydraton 345.  
 Aceto- s. auch Acet- und Acetyl-.  
 Aceto-butylmagnesiumjodid 669.  
 - isonitril 56.  
 Aceton-sulfonsäure 19.  
 - trisulfonsäure 21.  
 Acetonyl-amin 314.  
 - phosphinigsäure 594.  
 Acetoxy-acetylaminoessig-  
 - säureäthylester 370.  
 - acetylglycinäthylester 370.  
 - acetylglucylglycinäthyl-  
 - ester 374.  
 - äthylamin 275.  
 - äthylloxamid 112.  
 - äthylquecksilberhydroxyd 685.  
 - dimethylaminobutter-  
 - säurechloromethylat 514.  
 - mercuriäpfelsaures Queck-  
 - silber 690.  
 - methyläthylamin 106.  
 - propylamin 289.  
 Acetursäure 354.  
 Acetursäureacetylhydrazid 355.

Acetursäure-amid 355.  
 - chlorid 355.  
 - hydrazid 355.  
 Aceturylhydrazin 355.  
 Acetyl- s. auch Acet- und Aceto-.  
 Acetylaceton-äthoxyäthyl-  
 - imid 285.  
 - äthylimid 108.  
 - methylimid 57.  
 Acetyl-aceturylhydrazin 355.  
 - äthylamin 109.  
 - alanin 394.  
 Acetylalanin-äthylester 395.  
 - amid 395.  
 - nitril 395.  
 Acetyllallylamin 208.  
 Acetylamino- s. Acetamino-.  
 Acetyl-butylamin 174.  
 - carnitin, salzsaures 514.  
 Acetyldiglykolamidsäure-di-  
 - amid 368.  
 - dimethylester 368.  
 - dinitril 368.  
 Acetylen-bismagnesiumbro-  
 - mid 668.  
 - dicarbonsäureäthylester-  
 - aminoäthylamid 253.  
 - diurethan 273.  
 Acetylenyl- s. Äthinyl-.  
 Acetyl-glycin 354.  
 - glycinamid 355.  
 - glycinhydrazid 355.  
 - glycylchlorid 355.  
 - glycylglycin 371.  
 - glycylglycinäthylester 373.  
 - glykosamin 331.  
 Acetylaminodiestersäure di-  
 - amid 368.  
 - dimethylester 368.  
 - dinitril 368.  
 Acetyl-isoamylamin 184.  
 - isobutylamin 167.  
 - leucin 451.  
 - methylamin 58.  
 - methyldecylamin 200.  
 - nonylamin 198.  
 - propionylmethylacetyl-  
 - hydrazon 548.  
 - propylamin 142.  
 Acetylsemicarbazinopropion-  
 - säure-äthylester 558.  
 - nitril 558.  
 Acetylundecylamin 199.  
 Acidol 348.

Aconitsäuretrismethylamid 64.  
 Acrosamin 332.  
 Acrylsäure-äthylamid 111.  
 - methylamid 60.  
 Adipinsäurebismethylamid 63.  
 Äthan-arsinsäure 614.  
 - bissulfonsäurechlorid 11.  
 - carbonsäuresulfonsäure 22.  
 - dicarbonsäuresulfonsäure 25.  
 - diselenonsäure 27.  
 - disulfinsäure 2.  
 - disulfonsäure 11.  
 - hydrazoäthan 550.  
 Äthanol-amin 274.  
 - disulfonsäure 18.  
 - quecksilbersalze 684.  
 - sulfonsäure 13.  
 Äthanoyl- s. Acet-, Aceto- und Acetyl-.  
 Äthan-phosphinigsäure 593.  
 - phosphinsäure 595.  
 - säuresulfonsäure 21.  
 - seleninsäure 27.  
 - sulfinsäure 1.  
 Äthansulfon-cyaminsäure 6.  
 - säure 5.  
 Äthansulfonsäure-äthylamid 128.  
 - äthylester 6.  
 - amid 6.  
 - chlorid 6.  
 - diäthylamid 128.  
 - dimethylamid 83.  
 - methylamid 83.  
 - methylester 6.  
 - nitroäthylamid 130.  
 - nitromethylamid 86.  
 Äthan-sulfonylcyanamid 6.  
 - thiosulfonsäure 7.  
 - trisulfonsäure 18.  
 Äthen-quecksilbersalze, poly-  
 - mere 683.  
 - sulfonsäure 9.  
 Äthinyl-amin 203.  
 - trisulfonsäure 18.  
 Äthinylmagnesiumbromid 668.  
 Äthionsäure 15.  
 Äthoxalylalaninäthylester 396.  
 Äthoxy-äthansulfonsäure 15.  
 - äthylamin 275.  
 - äthylharnstoff 286.

- Äthoxy-aminopropionsäure 512.  
   butylamin 292.  
   hexylmagnesiumjodid 669.  
 Äthoxybisdiäthylaminphosphin 130.  
 Äthoxymethylurethan 535.  
 Äthyl-acetamid 109.  
   acetamidin 110.  
   acetylharnstoff 116.  
 Äthyläther-isäthionsäure 15.  
   isäthionsäureäthylester 15.  
   isonitraminoessigsäure 575.  
   serin 512.  
 Äthyläthylisobutylcarbinamin 195.  
   hydroxylamin 540.  
 Äthyläthylpropylamin 178.  
   hydroxylamin 539.  
 Äthylalamin 307.  
 Äthyl-alanin 392.  
   alaninnitril 393.  
 Äthylaldehydrazin 553.  
 Äthylalolphansäure-amid 116.  
   nitril 116.  
 Äthylallylamin 207.  
   carbodiimid 214.  
   cyanisothioharnstoff 118, 213.  
   harnstoff 209.  
   isothioharnstoff 213.  
   thioharnstoff 212.  
 Äthylamin 87; Salze 91; funktionelle Derivate 94.  
 Äthylamin-chlorphosphin 130.  
   dicarbonsäurebisäthylamid 125.  
 Äthylamino-acetäthylamid 349.  
   acetamid 349.  
   acetonitril 349.  
   acetylcyanessigsäureäthylester 526.  
   acetylmalonsäureäthylesternitril 526.  
   äthansulfonsäure 530.  
   äthyläther 275.  
   äthylalkohol 282.  
   äthylcarbinol 293.  
   äthylendicarbonsäureäthylesteramid 126.  
   äthylketon 320.  
   buttersäure 410.  
   butyläther 292.  
   capronsäure 434.  
   caprylsäurenitril 461.  
   cyanacetessigsäureäthylester 526.  
   cyanocrotonsäureäthylester 126.  
   cyanocrotonsäuremethylester 126.  
   essigsäure 349.  
   isobutyllessigsäurenitril 451.  
 Äthylamino-isopropylalkohol 289.  
   isovaleriansäure 431.  
   methanol 105.  
   methyllalkohol 105.  
   methyllhexan 195.  
   önanthsäure 460.  
   pentan 178.  
   pentenon 108.  
   propionaldehyd 313.  
   propionaldehyddiäthylacetal 313.  
   propionsäure 392.  
   propionsäurenitril 393.  
   propylenglykol 302.  
   propylenglykoldiacetat 302.  
 Äthylamin-oxychlorphosphin 131.  
   phosphinsulfid, tertiäres 131.  
   sulfinsäure 128.  
   sulfochlorphosphin 131.  
   sulfonsäure 128.  
 Äthyl-ammoniumchlorid 91.  
   amylamin 179.  
   amylhydroxylamin 539.  
   antimondijodid 619.  
 Äthylarsen-dibromid 603.  
   dichlorid 603.  
   dijodid 603.  
   disulfid 615.  
 Äthyl-arsin 601.  
   arsinsäure 614.  
   biguanid 117.  
   bisäthylaminoäthylamin 256.  
   bisbromallylamin 220.  
   bischlorallylamin 219.  
   bisdiäthoxypropylamin 313.  
   bisdifluoräthylamin 133.  
   bisoxäthylamin 284.  
   biuret 116.  
   borsäure 642.  
   borsäureäthylester 642.  
   borsäurediäthylester 642.  
   bromamylcyanamid 177.  
 Äthylbutylamin 157, 162, 192; s. auch Äthylpropylcarbinamin.  
   aminsulfonsäure 163.  
   carbinamin 195.  
   harnstoff 160.  
   hydroxylamin 538.  
   nitrosamin 163.  
   sulfamidsäure 163.  
   thioharnstoff 160, 162.  
   vinylnitramin 225.  
 Äthyl-calciumjodid 670.  
   carbäthoxythioharnstoff 118.  
 Äthylcarbamidsäure-äthylester 114.  
   bromid 115.  
 Äthylcarbamidsäure-chlorid 114.  
   methylester 114.  
 Äthylcarbaminyalalanin 398.  
   cyanamid 116.  
   harnstoff 116.  
   oxamidsäure 116.  
 Äthyl-carbomethoxythioharnstoff 118.  
   carbonimid 122.  
   carboxäthylharnstoff 398.  
   carbylamin 107.  
   carbylamindibromid 123.  
   carbylamindichlorid 123.  
   cetylamin 202.  
   chloramin 126.  
   chlorformiminoäthyläther 123.  
   crotonylaminoessigsäureamid 357.  
   crotonylglycinamid 357.  
   cyanäthylamin 393.  
   cyanamid 116.  
 Äthylcyanaminoessigsäureäthylester 365.  
   nitril 365.  
 Äthylcyan-glycinäthylester 365.  
   glycinnitril 365.  
   harnstoff 116.  
   phosphid 585.  
   thioharnstoff 118.  
 Äthyleystein 507.  
 Äthyl-di-acetamid 110.  
   acetonalkamin 297.  
   acetonamin 324.  
   acetoxypropylamin 302.  
   äthoxypropylamin 313.  
 Äthyl-diäthylaminoäthylcarbinol 293.  
   keton 320.  
 Äthyl-diäthylcarbinhydroxylamin 539.  
 Äthyl-dibromamin 127.  
   arsin 603.  
 Äthyl-dichlor-acetamid 110.  
   amin 127.  
   arsin 603.  
   phosphin 586.  
 Äthyl-diglykolamid-säure 368.  
   säurediäthylester 368.  
   säuredinitril 368.  
 Äthyl-di-imidsulfonsäure 562.  
   isoamylisoharnstoff 186.  
   isobutylamin 166.  
   jodamin 128.  
   jodarsin 603.  
   jodstibin 619.  
   methylaminopropyläther 288.  
   oxypropylamin 302.  
   propylamin 139.  
   propylisoharnstoff 144.  
   propylthioharnstoff 144.  
   thiobiuret 118.

Äthylthiocarbamidsäure 119.  
 Äthylbis-acetamid 253.  
 — äthylharnstoff 254.  
 — allylthioharnstoff 254.  
 Äthylbisamino-äthylcroton-säureäthylester 255.  
 — crotonsäure 254.  
 — methylcrotonsäureäthylester 255.  
 — methylenmalonsäuredi-äthylester 255.  
 — pentanon 252.  
 Äthylbisimino-äthylbuttersäureäthylester 255.  
 — buttersäure 254.  
 — methylbuttersäureäthylester 255.  
 — methylmalonsäurediäthylester 255.  
 Äthylbis-oxamidsäure 253.  
 — oxamidsäureäthylester 253.  
 — quecksilberhydroxyd 684.  
 — succinamidsäure 253.  
 — thionamidsäure 256.  
 Äthylbistriäthyl-ammoniumhydroxyd 252.  
 — arsoniumhydroxyd 606.  
 — phosphoniumhydroxyd 589.  
 Äthylbistrimethyl-ammoniumhydroxyd 251.  
 — phosphoniumhydroxyd 589.  
 Äthylendiamin 230.  
 Äthylendiamin-croceokobaltsalze 243.  
 — dibromopräsekobaltsalze 241.  
 — dibromovioleokobaltsalz 241.  
 — dichloropräsekobaltsalze 241.  
 — dichlorovioleokobaltsalze 240.  
 — disulfinsäure 256.  
 — flavokobaltsalze 243.  
 — luteochromsalze 234.  
 — luteokobaltsalze 240.  
 — sulfinsäure 256.  
 Äthylendicarbonssäuresulfonsäure 26.  
 — diharnstoff 254.  
 — dihydroxylamin 540.  
 — dinitramin 572.  
 — disulfonsäure 11.  
 — diurethan 254.  
 — diurethylan 254.  
 — sulfonsäure 9.  
 — triäthylphosphoniumhydroxydtriäthylarsoniumhydroxyd 606.  
 — trimethylammoniumhydroxydtriäthylphosphoniumhydroxyd 591.

Äthyltrimethylphosphoniumhydroxydtriäthylphosphoniumhydroxyd 589.  
 Äthyl-formamid 108.  
 — formylthiosemicarbazid 119.  
 — glycin 349.  
 — goldidibromid 691.  
 — harnstoff 115.  
 — hydantoinsäure 359, 410.  
 — hydrazin 550.  
 Äthylhydrazin-carbonsäure-äthylamid 551.  
 — carbonsäureamid 551.  
 — sulfonsäure 551.  
 Äthylhydroxylamin 535.  
 Äthyliden-acetessigsäureäthylester, Semicarbazidsemicarbazon des — 561.  
 — aceton, Semicarbazidsemicarbazon des — 554.  
 — äthylamin 107.  
 — alaninnitril 394.  
 — aminopropionsäurenitril 394.  
 — bisalaninnitril 394.  
 — bisaminopropionsäurenitril 394.  
 — bisdiäthylharnstoff 120.  
 — bisdiisopropylharnstoff 155.  
 — bisdimethylharnstoff 74.  
 — bisdipropylharnstoff 144.  
 — isoamylamin 183.  
 — isobutylamin 187.  
 — oxybutylidenäthylendiamin 252.  
 Äthyliminoäthandicarbon-säureäthylesteramid 126.  
 Äthyliminocyanbuttersäure-äthylester 126.  
 — methylester 126.  
 Äthyliminodieessig-säure 368.  
 — säurediäthylester 368.  
 — säuredinitril 368.  
 Äthylisoamyl-amin 181.  
 — chloramin 187.  
 — nitrosamin 187.  
 — thioharnstoff 185.  
 Äthylisobutyl-amin 164.  
 — nitrosamin 172.  
 — thioharnstoff 169.  
 Äthyliso-cyanat 122.  
 — cyanid 107; trimeres 108.  
 — cyaniddibromid 123.  
 — cyaniddichlorid 123.  
 — propylamin 153.  
 — propylisobutylphosphin 588.  
 — propylnitrosamin 156.  
 — thiocyanat 123.  
 — thioureidomethylenbuttersäure 468.  
 — valeramid 111.

Äthyl-lacturaminsäure 398.  
 — leucinnitril 451.  
 Äthylmagnesium-hydroxyd 656.  
 — jodid, individuelles 663.  
 Äthylmaleinamidsäure 114.  
 Äthylmalonsäurebis-dimethylamid 63.  
 — methylamid 63.  
 Äthylmonosilanorthosäure-triäthylester 630.  
 — trichlorid 630.  
 — trimethylester 629.  
 Äthyl-monosilansäure 629.  
 — nitramin 569.  
 — nitrosohydroxylamin 569.  
 Äthylolamin 274.  
 Äthylon- s. Acet-, Aceto- und Acetyl-  
 Äthylorthosiliconsäure-triäthylester 630.  
 — trichlorid 630.  
 — trimethylester 629.  
 Äthyl-oxalursäure 116.  
 — oxamäthan 112.  
 — oxamid 112.  
 — oxamidsäure 112.  
 Äthylloxamidsäure-äthylester 112.  
 — hydroxylamid 112.  
 Äthyl-ox-äthylamin 282.  
 — chlorphosphin 595.  
 — dimethylbutylthioharnstoff 298.  
 — isobutyramidin 125.  
 — methylbutylthioharnstoff 293.  
 — propylamin 289.  
 Äthyl-phosphin 581.  
 — phosphinigsäure 593.  
 — phosphinsäure 595.  
 — phosphinsäurediäthylester 595.  
 — phosphinsäuredichlorid 595.  
 — phosphoroxychlorid 595.  
 — phosphortetrachlorid 595.  
 — propenylketonsemicarbazidsemicarbazon 554.  
 — propionylharnstoff 116.  
 Äthylpropyl-amin 138, 178.  
 — amindicarbonsäuren 411.  
 — aminoäthylketon 320.  
 — carbinamin 190.  
 — cyanisothioharnstoff 118, 143.  
 — hydroxylamin 537.  
 — isobutylamin 165.  
 — isonitramin 570.  
 — nitramin 146.  
 — nitrosamin 146.  
 — thioharnstoff 143.  
 Äthyl-quecksilberhydroxyd 681.  
 — seleninsäure 27.



- Äthyl-semicarbazid 551.  
 — senföl 123.  
 — siliciumtrichlorid 630.  
 — siliconsäure 629.  
 — succinamidsäure 114.  
 — succinursäure 122.  
 — succinursäureamid 122.  
 — sulfamidsäure 128.  
 — sulfinsäure 1.  
 — sulfochlorphosphin 595.  
 — sulfonsäure 5.  
 — taurin 530, 532.  
 — tetrachlorphosphin 595.  
 Äthylthioallophanensäure-äthyl-  
 ester 118.  
 — methylester 118.  
 Äthylthio-aminopropionsäure  
 507.  
 — biuret 116.  
 — carbamidsäure 117.  
 — carbamidsäureäthylester  
 117.  
 — carbamidsäurehydrazid  
 119.  
 — carbaminylharnstoff 116.  
 — harnstoff 117.  
 Äthylthionamidsäure 128.  
 Äthylthio-oxamid 112.  
 — phosphinsäuredichlorid  
 595.  
 — semicarbazid 119.  
 Äthyltri-chloracetamid 110.  
 — hexylammoniumjodid 188.  
 — isoamylarsoniumjodid 605.  
 — isopropylarsoniumjodid  
 604.  
 — methylacetamid 111.  
 — propylammoniumhydr-  
 oxyd 140.  
 — propylarsoniumjodid 604.  
 Äthyl-trisoximinopropyl-  
 ammoniumjodid 317.  
 — ureidoessigsäure 359.  
 — ureidopropionsäure 398.  
 — urethan 114.  
 — urethylan 114.  
 — valin 431.  
 Äthylwismut-dichlorid 624.  
 — dijodid 624.  
 — dinitrat 624.  
 — oxyd 624.  
 Äthylzink-jodid 676.  
 — trichloräthylat 677.  
 Alakreatin 396.  
 Alanin 381, 385, 387, 401.  
 Alanin-Derivate s. auch unter  
 Aminopropionsäure-Deri-  
 vaten, z. B. Alaninamid  
 bei Aminopropionsäure-  
 amid, Methylalanin bei  
 Methylaminopropionsäure,  
 Guanlyalanin bei Gua-  
 nidinopropionsäure usw.  
 Alanin-äthylester 382, 390.  
 amid 382, 390.  
 Alanin-carbonsäure 396.  
 — essigsäure 398.  
 — glycyamid 391.  
 — methylester 389.  
 — nitril 383, 386, 387, 391.  
 Alanyl-alanin 385, 386, 387,  
 400.  
 — aminobuttersäure 412.  
 — chlorid 382, 390.  
 — diglycylalanylglycylglycin  
 386.  
 — diglycylglycin 383, 390.  
 — glycylglycin 383, 386, 390.  
 — isoleucin 456.  
 — leucin 445, 453.  
 — leucylglycin 454.  
 — valin 429.  
 Aldehydo- s. Formyl-.  
 Alkargen 610.  
 Alkarsin 608.  
 Alkeine 274.  
 Alkenyl-magnesiumhydr-  
 oxyde 668.  
 — quecksilberhydroxyde 683.  
 Alkine 274.  
 Alkinyl-magnesiumhydroxyde  
 668.  
 — quecksilberhydroxyd 683.  
 Alkyl-magnesiumhaloide 645.  
 — magnesiumhydroxyde 645.  
 — quecksilberhydroxyde 681.  
 Alloisoleucine 454, 457.  
 Allophanensäure-äthylamid 116.  
 — essigsäureäthylester 361.  
 — methylamid 67.  
 Allophanylaminoessigsäure-  
 äthylester 361.  
 — amid 362.  
 Allophanyl-glycinäthylester  
 361.  
 — glycinamid 362.  
 — hydrazinoisobuttersäure-  
 nitril 560.  
 Allyl-acetalyamin 311.  
 — acetamid 208.  
 — acetylisothioharnstoff 213.  
 — acetylthioharnstoff 213,  
 214.  
 — äthylamin 222.  
 — amin 205.  
 — aminoacetal 311.  
 — aminoacetaldehyddiäthyl-  
 acetal 311.  
 — aminoäthansulfonsäure  
 530.  
 — biguanid 210.  
 — carbamidsäureäthylester  
 209.  
 — carbonimid 214.  
 — carbylamin 208.  
 — cyanamid 210.  
 — cyanharnstoff 210.  
 — cyanthioharnstoff 213.  
 — diacetamid 209.  
 Allyl-dithiobiuret 213.  
 — dithiocarbamidsäure 214.  
 — formamid 208.  
 — formylthiosemicarbazid  
 214.  
 — guanidin 210.  
 — harnstoff 209.  
 — isocyanat 214.  
 — isocyanid 208.  
 — isothiocyant 214.  
 — magnesiumhydroxyd 668.  
 — methylnitramin 568.  
 Allylomethyl-amin 220.  
 — isothiocyant 221.  
 — senföl 221.  
 — thioharnstoff 221.  
 Allyl-quecksilberhydroxyd  
 683.  
 — senföl 214.  
 — sulfonsäure 10.  
 — taurin 530.  
 — thioacetamid 209.  
 — thiocarbamidsäureäthyl-  
 ester 210.  
 — thioharnstoff 211.  
 — thiopropionamid 209.  
 — thiosemicarbazid 214.  
 — thiourethan 210.  
 — trichloracetamid 208.  
 — urethan 209.  
 Aluminium-triäthyl 643.  
 — triisoamyl 643.  
 — triisobutyl 643.  
 — trimethyl 643.  
 — tripropyl 643.  
 — trisbromäthyl 643.  
 — Verbindungen 643.  
 Amanitin 277.  
 Ameisensäure-äthylamid 108.  
 — allylamid 208.  
 Ameisensäureamidazoisobut-  
 tersäure-äthylester 562.  
 — amid 562.  
 — nitril 563.  
 Ameisensäure-diäthylamid  
 109.  
 — diisoamylamid 184.  
 — diisobutylamid 167.  
 — dimethylamid 58.  
 — isoamylamid 184.  
 — isobutylamid 167.  
 — isopropylamid 154.  
 — methylamid 58.  
 — propylamid 141.  
 — ureidazoisobuttersäure-  
 nitril 563.  
 Amidine, N-substituierte (Ein-  
 ordnung) 29.  
 Amido- (Radikal) 28.  
 Amine (Definition, Nomenkla-  
 tur und Einordnung) 28.  
 Amine, Arsinoderivate der —  
 606; Phosphinoderivate  
 der — 590.

- Amine einwertige 30; Definition 28.  
 Amine mehrwertige 229, 274; Definition 28.  
 Amino (Radikal) 28.  
 Aminoacetal 308.  
 Aminoacet-aldehyd 307.  
 - aldehyddiäthylacetal 308.  
 - amid 343.  
 - essigsäureäthylester 524.  
 - hydrazid 344.  
 - hydroxamsäure 344.  
 - iminoäthyläther 344.  
 Amino-aceton 314.  
 - acetonitril 344.  
 Aminoacetyl-amino-essigsäure 371.  
 - essigsäureäthylester 373.  
 Aminoacetylchlorid 343.  
 Aminoacetylfumarsäure-äthylester-amid 526.  
 nitril 527.  
 Aminoacetylmaleinsäure-äthylester-amid 526.  
 - nitril 527.  
 Amino-adipinsäure 495.  
 - äthan 87.  
 - äthanal 307.  
 - äthanamid 343.  
 - äthancarbonsäuren 381, 401.  
 - äthandicarbonsäuren 471, 488.  
 - äthannitril 344.  
 - äthanol 274.  
 - äthanoylchlorid 343.  
 - äthansäure 333.  
 - äthansulfonsäure 528.  
 - äthanthiol 286.  
 - äthantricarbonsäureamid 501.  
 - äthen 203.  
 Aminoäthyl-acetat 275.  
 - alkohol 274.  
 - bernsteinsäure 496.  
 - carbamidsäure 253.  
 - cyanacrotonsäureäthylester 500.  
 - cyanglutaconsäure 502.  
 - dithiocarbamidsäure 254.  
 Aminoäthylen 203.  
 Aminoäthylen-dicarbon-säuren, Derivate der 498.  
 - tricarbonsäure 502.  
 Aminoäthyl-glutaconsäure-äthylester 500.  
 heptadien 229.  
 Aminoäthylidenacetylbernsteinsäurediäthylester 527.  
 Aminoäthylidenmalonsäure-äthylesteräthylamid 126.  
 - äthylestermethylanid 81.  
 - alkylesternitrile 499.
- Aminoäthylidenthionmalonsäureäthylester-äthylamid 126.  
 - allylamid 218.  
 - methylanid 81.  
 Aminoäthyl-malonsäure 495.  
 - mercaptan 286.  
 - pentan 195, vgl. 734.  
 - schwefelsäure 276.  
 - thionamidsäure 256.  
 - valeriansäure 460.  
 Amino-allylen 228.  
 - allylessigsäure 467.  
 - amylcarbamidsäure 267.  
 - amylen 222.  
 - arachinsäure 466.  
 - arsin 606.  
 - bernsteinsäuren 471.  
 - bisdimethylaminopropan 274.  
 - brenzweinsäuren 494.  
 - butan 156, 160.  
 - butanal 319.  
 - butanamidsäure 471, 476, 484.  
 - butancarbonsäure 416, 418, 425.  
 - butandicarbonsäure 495, 496, 497.  
 - butandisäuren 471.  
 - butanol 291, 292.  
 - butanoldisäuren 521.  
 - butanolsäure 513, 514, 515.  
 - butanon 319.  
 - butanonsäureäthylester 524.  
 - butansäuren 408, 412, 413.  
 - butansäuresulfonsäure 533.  
 - butansulfonsäure 532.  
 - buten 220, 221.  
 - buttersäure 408, 412, 413.  
 Aminobuttersäure-äthylester 408, 412, 413.  
 - amid 409, 412.  
 - chlorid 409.  
 - methylester 408.  
 - nitril 409.  
 - sulfonsäure 533.  
 Amino-butylalkohol 291.  
 - butylen 220, 221.  
 - butyraldehyd 319.  
 - butyraldehyddiäthylacetal 319.  
 - butyrylaminobuttersäuren 411.  
 - butyrylglycin 409.  
 - caprinsäure 463.  
 - capronsäure 432, 433, 434.  
 - capronsäureäthylester 433.  
 - caprylsäure 461, 462.  
 - caprylsäureamid 461.  
 - caprylsäurenitril 461.  
 - carbonsäuren 332.  
 - carbonsäuresulfonsäuren 533.
- Aminocarboxy-äthylmercaptan 505, 506, 513.  
 - bernsteinsäureamid 501.  
 - methylcyanglutaconsäure-äthylester 503.  
 Amino-cerotinsäure 466.  
 - citramalsäure 521.  
 - cyandihydromuconsäure-äthylester 502.  
 - cyanglutaconsäure 502.  
 - decan 199.  
 - decansäure 463.  
 Aminoderivate der Carbonsäuresulfonsäuren 533.  
 - Dicarbonsäuren  
 $C_n H_{2n-2} O_4$  469;  
 $C_n H_{2n-4} O_4$  498;  
 $C_n H_{2n-6} O_4$  501.  
 - Dioxy-Verbindungen 326.  
 - Dioxy-Verbindungen 301.  
 - Disulfonsäuren 532.  
 - Kohlenwasserstoffe a. Amine.  
 - Monocarbonsäuren  
 $C_n H_{2n} O_2$  333;  
 $C_n H_{2n-2} O_2$  466.  
 - Monooxo-Verbindungen  
 $C_n H_{2n} O$  307;  
 $C_n H_{2n-2} O$  326;  
 $C_n H_{2n-4} O$  326.  
 - Monooxy-Verbindungen  
 $C_n H_{2n} O$  301;  
 $C_n H_{2n+2} O$  274.  
 - Monosulfonsäuren 528.  
 - Oxocarbonsäuren  
 $C_n H_{2n-2} O_3$  524;  
 $C_n H_{2n-4} O_3$  525;  
 $C_n H_{2n-4} O_4$  525;  
 $C_n H_{2n-4} O_5$  526;  
 $C_n H_{2n-6} O_4$  525;  
 $C_n H_{2n-6} O_5$  526;  
 $C_n H_{2n-8} O_5$  527;  
 $C_n H_{2n-10} O_5$  527;  
 $C_n H_{2n-10} O_7$  527.  
 - Oxy-carbonsäuren  
 $C_n H_{2n} O_3$  503;  
 $C_n H_{2n} O_4$  521;  
 $C_n H_{2n} O_5$  522;  
 $C_n H_{2n} O_7$  523;  
 $C_n H_{2n-2} O_5$  521;  
 $C_n H_{2n-2} O_6$  523;  
 $C_n H_{2n-4} O_5$  522.  
 - Oxy-oxo-Verbindungen  
 $C_n H_{2n} O_2$  327;  
 $C_n H_{2n} O_5$  328;  
 $C_n H_{2n-2} O$  328.  
 - Penta-oxy-Verbindungen 305.  
 - Tetracarbonsäuren  
 $C_n H_{2n-6} O_8$  502;  
 $C_n H_{2n-8} O_8$  503.  
 Tetraoxy-Verbindungen 304.

Aminoderivate der  
Tricarbonsäuren  
   $C_nH_{2n-4}O_6$  501;  
   $C_nH_{2n-6}O_6$  502.  
— Trioxy-Verbindungen 303.  
Aminodiacetylacrylsäurenitril  
  525.  
Aminodiäthyl-äther 275.  
  — aminoäthan 251.  
  — essigsäure 458.  
  — essigsäureäthylester 458.  
  — essigsäurenitril 458.  
  — keton 320.  
Aminodiiso-butyl 197.  
  — butylcrotonsäurenitril 469.  
Aminodimethyl-aminopropan-  
  chlormethylat 260.  
  — bernsteinsäure 497.  
  — butan 192, 193.  
  — butandisäure 497.  
  — butanol 299.  
  — butansäure 459.  
  — buttersäure 459.  
  — caprylsäure 463.  
  — cyanglutaconsäure-di-  
    äthylester 502.  
  — heptan 199.  
  — heptancarbonsäure 463.  
  — heptansäure 463.  
  — hexan 197.  
  — hexanol 300.  
  — hexen 227.  
  — hexylen 227.  
  — octan 199.  
  — octanol 301.  
  — octansäure 463.  
  — octen 227.  
  — octylen 227.  
  — pentan 195.  
  — pentanol 299.  
  — pentanolsäure 520.  
  — pentansäure 461.  
  — propan 188.  
  — propansäure 432.  
  — valeriansäure 461.  
Amino-dodecan 200.  
  — dokosanolsäure 520.  
  — dokosen 228.  
  — eikosansäure 466.  
  — essigsäure 333.  
Aminoessigsäure-äthylester  
  340.  
  — allylester 343.  
  — amid 343.  
  — chlorid 343.  
  — hydrazid 344.  
  — isoamylester 343.  
  — methylester 340.  
  — nitril 344.  
Amino-fumarsäure, Derivate  
  der — 498.  
  — glutarsäure 488, 493.  
  — glykoheptonsäuren 523.  
  — guanidinocapronsäure 436.  
  — guanidinopropionsäure 407.

Amino-guanidinovalerian-  
  säure 420, 424.  
  — heptadecan 202.  
  — heptan 193, 194, 195.  
  — heptancarbonsäure 461,  
    462.  
  — heptandisäure 497.  
  — heptanon 324.  
  — heptanpentolsäuren 523,  
    524.  
  — heptansäure 459.  
  — heptendisäure, Derivate  
    von — 499.  
  — hexadecan 202.  
  — hexadecansäure 465.  
  — hexadecan 229.  
  — hexan 188, 190.  
  — hexanalsäure 525.  
  — hexancarbonsäure 459,  
    460.  
  — hexandisäure 495.  
  — hexanol 295.  
  — hexanolsäure 519, 520.  
  — hexanon 321.  
  — hexanonsäure 525.  
  — hexanpentole 305, 307.  
  — hexansäuren 432, 434.  
  — hexantetrolal 328.  
  — hexantetrolone 332.  
  — hexantetrolsäuren 522.  
  — hexen 223.  
  — hexylen 223.  
  — hydantoinensäureäthylester  
    556.  
  — hydracrylsäuren 505.  
  — isobernsteinsäure 488.  
Aminoisobernsteinsäure-amid  
  488.  
  — diamid 488.  
  — methylester 488.  
Aminoisobutter-säure 414.  
  — säureamid 415.  
  — säuremethylester 415.  
  — säurenitril 416.  
Aminoiso-butylessigsäure 437,  
  446, 447.  
  — propenylcapronsäure 469.  
Aminoisopropyl-acetat 289.  
  — alkohol 289.  
  — carbamidsäure 261.  
  — hexancarbonsäure 464.  
  — hexylen 227.  
  — mercaptan 290.  
  — önanthsäure 464.  
  — önanthsäureäthylester 464.  
  — önanthsäuremethylester  
    464.  
  — oxamidsäure 261.  
Amino-isovaleriansäure 426,  
  427, 429, 430.  
  — isovaleriansäureäthylester  
    426; s. auch Valinäthyl-  
    ester.  
  — maleinsäure, Derivate der  
    — 498.

Amino-malonamid 470.  
  — malonitril 470.  
  — malonsäure 469.  
Aminomalonsäure-diäthyl-  
  ester 470.  
  — diamid 470.  
  — dimethylester 470.  
  — dinitril 470.  
Amino-melissinsäure 466.  
  — methan 32.  
  — methancarbonsäure 333.  
  — methandicarbonsäure 469.  
  — methoäthylheptansäure  
    464.  
Aminomethyl-adipinsäure 497.  
  — äthylcarbinol 292.  
  — äthylessigsäure 425.  
  — äthylessigsäureäthylester  
    426.  
  — äthylheptanol 301.  
  — äthylheptanon 326.  
  — äthylketon 319.  
  — aminomethylpentan 271.  
  — aminopropionsäure 407.  
  — aminopropionsäureäthyl-  
    ester 407.  
  — amylalkohol 298.  
  — butan 178, 179, 180.  
  — butancarbonsäuren 437,  
    454, 459; s. auch Amino-  
    methylvaleriansäure.  
  — butandicarbonsäure 497.  
  — butandisäuren 494.  
  — butanol 293, 294.  
  — butanoldisäure 521.  
  — butanon 321.  
  — butanoxim 320.  
  — butansäuren 425, 426, 427.  
  — buttersäure 425; s. auch  
    Aminoisovaleriansäure.  
  — buttersäureäthylester 426.  
  — capronsäure 460.  
  — caprylsäure 463.  
  — cyanglutaconsäure 502.  
  — heptadien 229.  
  — heptan 197.  
  — heptanon 325.  
  — hepten 226.  
  — heptylen 226.  
  — hexandisäure 497.  
  — hexansäure 460.  
  — hexen 226.  
  — hexylen 226.  
  — isobutylcarbinol 298.  
  — isopropylketon 321.  
  — malonsäure 488.  
  — methylenheptan 227.  
  — nonanol 301.  
  — nonanon 326.  
  — octan 198.  
  — octansäure 463.  
Aminomethylolpropandiol  
  303.  
Aminomethylpentan 191,  
  192.

- Aminomethyl-pentancarbon-**  
säure 460, 461.  
— pentanol 295, 296, 298.  
— pentanon 322.  
— pentanondisäure 526.  
— pentansäure 437, 454; s. auch Aminomethylvaleriansäure.  
— pentansulfonsäure 532.  
— pentensäure 468.  
— propan 163, 173.  
— propanamidsäure 488.  
— propancarbonsäure 426, 427, 432.  
— propandiamid 488.  
— propandiol 303.  
— propandisäure 488.  
— propanol 292.  
— propanolsäuren 515.  
— propansäure 414.  
**Aminomethylsäure-butan-**  
amidsäure 501.  
— butansäure 495.  
— butendisäure 502.  
— heptan 462.  
— hexan 460.  
— pentan 458.  
— pentandisäure 501.  
— pentansäure 496.  
— propensäure, Derivate der 498.  
**Aminomethyl-trimethylen-**  
glykol 303.  
— valeriansäure 437, 454, 458.  
**Amino-milchsäure** 503.  
— milchsäurealdehyd 327.  
— myristinsäure 465.  
— nitrosomethylaminopropionsäure 407.  
— nonan 198.  
— nonancarbonsäure 463.  
— nonansäure 463.  
— octadecanolsäure 520.  
— octadecansäure 465.  
— octadecen 228.  
— octadecylen 228.  
— octan 196, 197, 198.  
— octancarbonsäure 463.  
— octanon 325.  
— octansäure 461, 462.  
— önanthsäure 459.  
— oxocarbonsäuren 524.  
— oxycarbonsäuren 503.  
— palmitinsäure 465.  
— pelargonsäure 463.  
— pentadecan 201.  
— pentan 175, 177, 178.  
— pentancarbonsäuren 432, 434, 437, 458.  
— pentandicarbonsäure 497.  
— pentandiolisäure 521.  
— pentandisäuren 488.  
— pentanol 293.  
— pentanolsäure 518, 519.  
**Amino-pentanon** 320.  
— pentansäure 416, 418.  
— pentantetrole 304.  
— penten 222.  
— pentensäure 467.  
— phosphine 590.  
— pimelinsäure 497.  
— pivalinsäure 432.  
— propan 136, 152.  
— propanale 812.  
— propancarbonsäuren 408, 412, 413, 414.  
— propandicarbonsäuren 488, 494, 495.  
— propandiol 301, 303.  
— propandisäure 469.  
— propanol 288, 289.  
— propanolal 327.  
— propanolsäuren 503, 505.  
— propanon 314.  
**Aminopropan-säuren** 381, 401.  
— säuresulfonsäure 533.  
— sulfonsäure 531.  
— thiol 288, 290.  
— thioisäure 505, 506, 513.  
— tricarbonsäure 501.  
**Amino-propen** 205.  
— propin 228.  
**Aminopropion-aldehyd** 312.  
— aldehyddiäthylacetal 312.  
— säure 381, 385, 387, 401.  
— säureäthylester 382, 390, 402.  
— säuresamid 382, 390, 403.  
— säurechlorid 390; s. auch Alanylchlorid.  
— säuremethylester 389, 402.  
— säurenitril 391; s. auch Alaninnitril.  
— säuresulfonsäure 533.  
**Amino-propionylaminobutter-**  
säure 412.  
— propylalkohol 288.  
— propylcarbamidsäure 261.  
— propylen 205.  
— propylenglykol 301.  
— propylidenmalonsäure-äthylesternitril 499.  
— propylmercaptan 288.  
— propyloxamidsäure 261.  
— propylschwefelsäure 288.  
— propylvaleriansäure 462.  
— säuren 332.  
— stearinsäure 465.  
— stearinsäureäthylester 465.  
— stearinsäuremethylester 465.  
— sulfonal 317.  
— sulfonsäuren 528.  
— tetradecan 201.  
— tetradecansäure 465.  
— tetradecylacetylen 229.  
— tricarballylsäure 501.  
— tridecan 201.  
— tridecansäure 465.  
**Amino-tridecansäureäthyl-**  
ester 465.  
— trimethylbutannitril 461.  
— trimethylbuttersäurenitril 461.  
— trimethylcarbinol 292.  
— trimethylenglykol 303.  
— trimethylessigsäure 432.  
— trimethylhexansäure 463.  
— undecan 199, 200.  
— undecen 228.  
— undecylen 228.  
— valeriansäure 416, 418, 432.  
— valeriansäureäthylester 417, 418.  
**Amin-oxyde (Einordnung)** 29.  
**Amminäthylendiaminchloro-**  
purpurekobaltsalze 246.  
**Ammoniumbasen, quartäre**  
(Definition) 28.  
**Amylamin** 175, 177, 178, 179.  
**Amylamin-chlorphosphin** 176.  
— oxychlorphosphin 176.  
— phosphinsulfid, tertiäres 176.  
— sulfinsäure 176.  
— sulfochlorphosphin 176.  
**Amylcapronylharnstoff** 176.  
**Amylennitril-allylamin** 321.  
— amin 320.  
— diäthylamin 321.  
**Amyl-harnstoff** 179.  
— isothiocyanat 176, 179.  
— magnesiumhydroxyd 666.  
— magnesiumjodid, indivi-  
duelles 666.  
— senföl 176, 179.  
— thionamidsäure 176.  
**Anhydro-acetylacetonglycin-**  
äthylester 353.  
— diacetonthiosemicarbazid 324.  
— dimethylphosphindithio-  
carbonsäurehydroxyme-  
thylat 581.  
— triäthylsulfamidsäure 101.  
— tripropylsulfamidsäure 140.  
**Antimon-analogen eines**  
Hydrazins 621.  
— diisoamyl 621.  
— triäthyl 618.  
— triisoamyl 619.  
— trimethyl 617.  
— -Verbindungen 617.  
**Aposepinchlorid** 290.  
**Arabinamin** 304.  
**Arginin** 420, 424.  
— Arginin-carbonsäure 424.  
— methylester 423.  
**Arrhenal** 614.  
**Arsenanaloga von Hydrazinen**  
615.  
**Arsenigsäuredichloriddiiso-**  
butylamid 173.

Arsen-Verbindungen 599.

Arsine 599.

Arsinigsäuren 610.

Arsino-äthan 601.

methan 599.

propan 604.

Arsinsäuren 613.

Asparacemsäure 483.

Asparagin 471, 476, 484.

Asparagin-carbonsäure 482.

carbonsäureäthylester 482.

carbonsäureamid 482.

carbonsäuremonamid 501.

säure 471, 472, 483.

Asparaginsäure-äthylamid 484.

äthylester 475, 483, 484.

allylamid 485.

allylester 476.

amid 471, 476, 484.

butylester 476.

carbonsäure 481.

diäthylester 475, 484.

diamid 480.

dimethylester 475.

isoamylester 476.

isobutylester 476.

isopropylester 475.

methylester 475.

propylester 475.

Asparagyl-dialanin 485.

glycin 485.

Azocarbonsäuren 562.

Azoderivate der Kohlen-

wasserstoffe 562.

Azoisobuttersäure 563.

Azoisobuttersäure-bisamid-

oxim 563.

bisiminoäthyläther 563.

bisiminomethyläther 563.

diäthylester 563.

diamid 563.

dimethylester 563.

dinitril 563.

Azomethan 562.

Azomethin (Radikal) 29.

Azo-Verbindungen 562.

Azoxy-Verbindung 565.

## B.

Benzyl-ätherisonitramino-

essigsäure 575.

methylnitramin 569.

propylnitramin 571.

Bernsteinsäure-äthylamid 114.

äthylureid 122.

bisdimethylamid 62.

bismethylamid 62.

bromäthylamid 135.

methylamid 62.

sulfonsäure 25<sup>c</sup>.

tetradecylamid 201.

Beryllium-diäthyl 645.

dipropyl 645.

Beryllium-Verbindungen 645.

Betain (Definition) 333.

gewöhnliches 348.

Betain-aldehyd 309.

carbonsäureamid 308.

Bilineurin 277.

Bis- s. auch Di-.

Bisacetamino-aceton 318.

äthan 253.

äthylsulfonpropan 287.

butan 265.

hexan 269.

pentan 267.

propan 261, 262.

sulfonal 287.

Bisäthoxybutyl-amin 292.

nitrosamin 292.

Bisäthyl-aminoäthan 251.

carbaminyläthylendiamin 254.

Bisäthylsulfon-aminopropan 317.

propylamin 317.

propylharnstoff 317.

propylthioharnstoff 317.

valeriansäurediäthylamid 126.

Bisäthylthiocarbaminyl-di-

sulfid 119.

hydrazin 119.

Bisäthylureido-äthan 254.

methan 116.

Bisallyl-aminoiminomethyl-di-

sulfid 213.

thiocarbaminyläthylendi-

amin 254.

thioureidoäthan 254.

Bisaminoäthyl-äther 275.

äthylendiamin 255.

amin 255.

diselenid 287.

disulfid 287.

sulfid 287.

sulfon 287.

sulfondimethylmethan 287.

sulfonpropan 287.

sulfoxyd 287.

Bisamino-carboxyäthyl-disul-

fid 505; s. auch Cystin.

isobutylcarbinol 301.

isobutylketon 325.

methyläthylcarbinol 295.

methylcarbinol 290.

Bisaminopropyl-diselenid 289.

disulfid 288.

essigsäure 462.

sulfid 288.

sulfon 288.

sulfoxyd 288.

Bisbis-äthylsulfonpropylthio-

harnstoff 317.

isoamylsulfonpropylthio-

harnstoff 318.

Bisbrom-äthylamin 135.

äthylsiliciumdichlorid 629.

Bisbrom-allylamin 220.

isocapronylcystin 510.

propionylecystin 510.

Bisbutylmethyloxamid 188.

Bisbutyrylaminoäthan 253.

Biscarbäthoxyamino-äthan 254.

äthylen 273.

hexan 269.

hexylharnstoff 269.

octan 272.

octylharnstoff 272.

propan 263.

Biscarbäthoxy-isoamylharn-

stoff 444.

methylthiuramdisulfid 362.

Biscarbomethoxyamino-ace-

ton 318.

äthan 254.

butan 265.

octan 272.

pentan 267.

propan 263.

Biscarboxy-butylsulfamid 419.

isoamylharnstoff 444.

methylharnstoff 359.

methyloxamid 358.

propionylaminoäthan 253.

Bischlor-acetylcystin 510.

allylamin 219.

butylamin 159.

Biscyanacetyl-äthylendiamin 253.

aminoäthan 253.

aminopentan 267.

pentamethylendiamin 267.

Biscyanäthylamin 398.

Bisdiäthoxy-äthylamin 311.

propylamin 313.

Bisdiäthylamino-äthan 251.

isopropylalkohol 291.

methan 106.

methylcarbinol 291.

methyläthylmalonsäure-

diamid 106.

methylharnstoff 106.

methylweinsäurediamid 107.

propan 262.

propylalkohol 289.

Bisdiäthyl-arsen 616.

thiocarbaminyldisulfid 122.

Bisdiibrom-aminoäthan 256.

propyloxamid 151.

Bisdichlor-allylamin 219.

aminoäthan 256.

Bisdifluor-äthylamin 132.

äthylnitrosamin 133.

Bisdiisocamyl-antimon 621.

arsensulfid 610.

Bisdiisobutylaminomethan 167.

Bisdimethylamino-äthan 250.

butan 265.

**Bisdimethylamino-butylen** 273.

- essigsäuremethylester 80.
- isopropylalkohol 290.
- isopropylalkoholbischydroxymethylat 290.
- malonsäuredimethylester 80.
- methan 54.
- methoxymethylätherbischlormethylat 55.
- methylätherbisbrommethylat 55.
- methylätherbischlormethylat 55.
- methyläthylcarbinol 295.
- methylcarbinol 290.
- propan 262.

**Bisdimethylarsen** 615.

- arsendisulfid 609.
- arsenoxyd 608.
- arsenselenid 609.
- arsensulfid 608.
- butyloxamid 192.
- phosphor 598.
- thiocarbaminyldisulfid 76.
- thiocarbaminylsulfid 76.
- ureidomethan 74, 76.

**Bisdiisopropylaminomethan** 141.**Bisformaminoäthan** 253.**Bishydroxylamino-äthan** 540.**Bisdimethylheptanon** 541.**Bishydroxymagnesium-**

Kohlenwasserstoffe 668.

**Bishydroxymercuri-äthan** 684.**Diäthyläther** 685.**Bisisoamylidenaminoäthan**

252.

**Bisisoamylsulfon-aminopro-**

pan 317.

**Propylamin** 317.**Propylharnstoff** 318.**Propylthioharnstoff** 318.**Bisobutylidenaminoäthan**

252.

**Bismethyl-acetonilmethylen-**

äthylendiamin 252.

**Aminoäthan** 250.**Aminoheptylen** 274.**Aminopropionsäure** 407;

Nitrosoderivate 408.

**Aminopropionsäureäthyl-**

ester 407.

**Butylamin** 178; s. auch Di-

amylamin.

**Decylharnstoff** 200.**Decylthioharnstoff** 200.**Heptylamin** 197.**Oxymethylbutyloxamid**

298.

**Sulfondiäthylamin** 287.**Thiocarbaminyldisulfid** 72.**Bismutine** 622.**Bisnitrocarbomethoxyamino-**

aceton 319.

**Bisnitrosohydroxylaminodi-**

methylheptanon 574.

**Bisoxyläthyl-amin** 283.**Butylamin** 285.**Heptylamin** 285.**Hexylamin** 285.**Hydrazin** 553.**Isoamylamin** 285.**Isobutylamin** 285.**Isopropylamin** 284.**Oxamid** 285.**Propylamin** 284.**Bisoxyläthylamin** 292.**Dimethylhexylamin** 300.**Methylbutylamin** 294.**Bispropionylamino-äthan** 253.**Propan** 261.**Bisthionylamino-äthan** 256.**Propan** 263.**Bistri-äthylmonosilyläther**

627.

**Isoamylmonosilyläther** 628.**Propylmonosilyläther** 628.**Biuretbase** 377.**Biurettessigsäure-äthylester**

361.

**Amid** 362.**Blausäure, polymere** 470.**Blei-tetraäthyl** 639.**Tetramethyl** 639.**Triäthylhydroxyd** 640.**Triisocamylhydroxyd** 640.**Trimethylhydroxyd** 639.**-Verbindungen** 639.**Borsäuredichlorid-diäthyl-**

amid 132.

**Diisobutylamid** 173.**Dipropylamid** 148.**Bor-triäthyl** 641.**Trimethyl** 641.**-Verbindungen** 641.**Brassidinamin** 228.**Brenztraubensäure-diäthyl-**

amid 126.

**Dipropylcarbinhydrazon**

552.

**Octylhydrazon** 553.**Brenzweinsäure-bismethyl-**

amid 63.

**Sulfonsäure** 26.**Brom-acrylylglycylglycin** 372.**Äthansulfonsäure** 7.**Bromäthyl-amin** 134.**Aminocrotonsäureäthyl-**

ester 135.

**Iminobuttersäureäthyl-**

ester 135.

**Magnesiumbromid** 663.**Oxamäthan** 135.**Succinamidsäure** 135.**Bromallyl-amin** 219.**Isothiocyanat** 220.**Senföl** 220.**Thioharnstoff** 220.**Bromameisensäureäthylamid**

115.

**Bromamino-äthan** 134.**Bernsteinsäure** 486.**Butan** 159, 163.**Butandisäure** 486.**Heptan** 194.**Hexan** 189.**Methylpentan** 191.**Pentan** 176, 178.**Propan** 148, 149.**Propansulfonsäure** 532.**Propen** 219.**Propionsäure** 405.**Propylen** 219.**Bromamyl-amin** 176; s. auch

Bromaminopentan.

**Isoamylcyanamid** 185.**Brom-asparaginsäure** 486.**Butylamin** 159; s. auch

Bromaminobutan.

**Brombutyryl-aminobutter-**

säuren 410.

**Aminoessigsäure** 356.**Glycin** 356.**Bromcapronyl-oxymethyl-**

aminoisobuttersäure-

äthylester 517.

**Bromdiäthylacetylaminooessig-**

säure-äthylester 357.

**Amid** 357.**Bromdiäthylacetyl-glycin-**

äthylester 357.

**Amid** 357.**Brom-diaminopropan** 263.**Dimethylamin** 82.**Dimethylaminodibromid** 83.**Heptylamin** 194.**Hexylamin** 189.**Bromisocapronyl-alanin** 384,

395.

**Alanylalanin** 400.**Alanylglycin** 395.**Aminobuttersäure** 412.**Aminoessigsäure** 356.**Asparagin** 481.**Asparaginsäure** 481.**Asparaginsäurediäthylester**

481.

**Cystin** 510.**Dekaglycylglycin** 379.**Diglycylglycin** 375.**Diglycylglycinäthylester**

375.

**Diglycylglycylchlorid** 376.**Glutaminsäure** 492.**Glycin** 356.**Glycylalanin** 384.**Glycylglycin** 372.**Glycylglycinäthylester** 373.**Glycylglycylchlorid** 379.**Glycylleucin** 444.**Hexaglycylglycin** 379.**Hexaglycylglycylchlorid**

379.

- Bromisocapronyl-isoleucin** 456, 457.  
 — isoserin 504.  
 — leucin 443, 446, 451, 452.  
 — leucylglycylglycin 452.  
 — methylisoserine 518.  
 — oktaglycylglycin 379.  
 — pentaglycylglycin 379.  
 — sarkosin 356.  
 — tetraglycylglycin 378.  
 — tetraglycylglycylchlorid 378.  
 — triglycylglycin 378.  
 — triglycylglycinäthylester 378.  
 — triglycylleucin 445.  
 — triglycylleucyl-oktaglycylglycin 445.  
 — triglycylleucyltriglycylleucyl-oktaglycylglycin 445.  
 — valin 429.  
**Bromisovaleriansäurediäthylamid** 111.  
**Bromisovaleryl-alanin** 395.  
 — aminoessigsäure 356.  
 — diäthylamin 111.  
 — glycin 356.  
 — oxydiäthylaminoisobuttersäureäthylester 517.  
 — oxydimethylaminoisobuttersäureäthylester 517.  
 — valin 428.  
**Brom-mercuriessigsäure** 687.  
 — methenyltristriäthylphosphoniumbromid 585.  
**Brommethyl-äthylpropionyl-aminoessigsäure** 357.  
 — äthylpropionylglycin 357.  
 — aminoäthan 134.  
 — taurin 532.  
**Bromnitro-dimethylmalonamid** 62.  
 — malonsäurebismethylamid 62.  
**Bromobisaquodiäthylendiaminchromisalz** 237.  
**Brompropionyl-alanin** 384, 386.  
 — alanylalanin 400.  
 — aminobuttersäure 412.  
 — aminoessigsäure 355, 356.  
 — aminoessigsäureäthylester 356.  
 — diglycylglycin 375.  
 — diglycylglycinäthylester 375.  
 — glycin 355, 356.  
 — glycinäthylester 356.  
 — glycylglycin 371, 372.  
 — glycylglycinäthylester 373.  
 — isoleucin 456.  
 — leucin 443, 451.  
 — leucylglycin 451.  
 — valin 428.  
**Brompropylamin** 148, 149.  
**Brompropyl-bromamylamin** 177.  
 — bromamylcyanamid 177.  
**Bromquecksilberessigsäure** 687.  
**Bromtri-äthylmonosilan** 627.  
 — isoamylmonosilan 628.  
 — isobutylmonosilan 628.  
 — methyldiamin 263.  
 — propylmonosilan 628.  
**Butanalsulfonsäure** 19.  
**Butan-carbonsäuresulfonsäure** 24.  
 — dioldisulfonsäure 18.  
 — disäuresulfonsäure 25.  
**Butanol-quecksilbersalze** 686.  
 — sulfonsäure 17.  
**Butan-oximsulfonsäure** 19.  
 — säuresulfonsäure 23.  
 — sulfonsäure 8.  
**Butendisäuresulfonsäure** 26.  
**Buttersäure-diäthylamid** 111.  
 — sulfonsäure 23.  
**Butyl-acetalamin** 310.  
 — acetamid 174.  
 — allylthioharnstoff 212.  
 — amin 156, 160, 161, 173.  
 — aminoacetal 310.  
 — amfnoacetaldehyddiäthylacetal 310.  
 — aminoäthylalkohol 283.  
 — bromamylcyanamid 177.  
 — butylharnstoff 160, 162.  
 — butylthioharnstoff 161, 162, 175.  
 — butylvinylnitramin 226.  
 — carbamidsäureäthylester 158, 162, 174.  
 — carbamidsäuremethylester 158, 162, 174.  
 — carbinamin 178, 188.  
 — carbonimid 175.  
 — carbylamin 174.  
 — chloramin 158.  
 — dichloramin 158.  
 — diisoamylthioharnstoff 186.  
 — diisobutylharnstoff 170.  
 — diisobutylthioharnstoff 170.  
 — dithiocarbamidsäure 175.  
 — harnstoff 160, 162, 174.  
 — hexylthioharnstoff 189.  
 — isoamylthioharnstoff 185.  
 — isobutylharnstoff 174.  
 — isobutylthioharnstoff 169.  
 — isocyanat 175.  
 — isocyanid 174.  
 — isothiocyant 158, 161, 162, 175.  
 — magnesiumhydroxyd 664, 665.  
 — methylamin 188.  
 — methylharnstoff 188.  
 — nitramin 571.  
 — oxamid 157.  
**Butyl-oxamidsäure** 157, 162.  
 — quecksilberhydroxyd 682.  
 — senföl 158, 161, 162, 175.  
 — thioharnstoff 158, 160, 162, 175.  
 — urethan 158, 162, 174.  
 — urethylan 158, 162, 174.  
**Butyraldehydsulfonsäure** 19.  
**Butyraldoximsulfonsäure** 19.  
**Butyryl-diäthylamin** 111.  
 — semicarbazinopropionsäureäthylester 558.

## C.

- Cadaverin** 266.  
**CADETSche Flüssigkeit** 608.  
**Cadmium-äthyl** 677.  
 — diäthyl 677.  
 — dimethyl 677.  
 — methyl 677.  
 — Verbindungen 677.  
**Cäsium-äthylamid** 91.  
 — isobutylamid 164.  
 — methylamid 36.  
**Calcium-Verbindung** 670.  
**Capronsäuresulfonsäure** 25.  
**Capryl- s. Octyl-.**  
**Carbäthoxyäthyl-magnesiumbromid** 670.  
 — magnesiumjodid 670.  
 — succinensäureäthylester 405.  
**Carbäthoxy-alanin** 396.  
 — alaninäthylester 397.  
 — alaninamid 397.  
**Carbäthoxyalanyl-alanin-äthylester** 401.  
 — glycin 397.  
 — glycinäthylester 397.  
 — glycinamid 397.  
 — glycylglycin 397.  
**Carbäthoxyamino-äthylisothioureidoacrylsäure** 524.  
 — buttersäureamid 411.  
 — essigsäure 358.  
 — essigsäureäthylester 361.  
 — essigsäureamid 362.  
 — essigsäurechlorid 362.  
 — essigsäurenitril 363.  
 — önanthsäure 459.  
 — propionsäure 404; s. auch **Carbäthoxyalanin.**  
 — propionsäureamid 405; s. auch **Carbäthoxyalaninamid.**  
 — propionsäuremethylester 404.  
**Carbäthoxy-asparagin** 482.  
 — diglycinamid 362.  
**Carbäthoxydiglycyl-glycin** 376.  
 — glycinäthylester 376.  
 — glycinamid 377.  
**Carbäthoxyglycin** 358.

- Carbäthoxyglycin-äthylester** 361.  
 — amid 362.  
 — nitril 363.  
**Carbäthoxyglycyl-alanin** 400.  
 — alaninäthylester 400.  
 — alaninamid 400.  
 — chlorid 362.  
 — glycin 372.  
 — glycinäthylester 373, 374.  
 — glycinamid 376.  
 — glycyllucinäthylester 453.  
 — leucin 453.  
 — sarkosinäthylester 379.  
**Carbäthoxy-glykosamin** 331.  
 — iminoäthylisothioureido-propionsäure 524.  
 — isobutylmagnesiumbromid 670.  
 — isopropylmagnesiumbromid 670.  
 — leucinamid 452.  
**Carbäthoxyleucyl-alanin** 452.  
 — glycin 452.  
 — leucin 446.  
**Carbäthoxymethyl-carbonimid** 365.  
 — isocyanat 365.  
 — isoserinäthylester 518.  
 — isoserinamid 518.  
 — isoserinisoamylester 518.  
 — isoserinpropylester 518.  
 — isothiocyant 365.  
 — magnesiumhydroxyd 670.  
 — thiocarbonimid 365.  
 — triäthylammoniumhydroxyd 352.  
 — tripropylammoniumchlorid 353.  
**Carbäthoxypropylmagnesiumbromid** 670.  
**Carbäthoxysemicarbazinopropionsäure-äthylester** 558.  
 — nitril 558.  
**Carbäthoxytriglycylglycin-äthylester** 378.  
 — amid 378.  
**Carbäthoxyvalinamid** 432.  
**Carbamid-bisessigsäureäthylester** 362.  
 — carbonsäureessigsäure-äthylester 361.  
 — diessigsäure 359.  
 — essigsäure 359.  
**Carbmino-essigsäure** 358.  
 — propionsäure 396.  
**Carbaminyl-alanin** 396.  
 — alaninäthylester 397.  
 — alaninamid 397.  
 — alaninnitril 398.  
 — aminoäthansulfonsäure 530.  
 — aminomalonsäure 471.  
 — aminopropansulfonsäure 532.  
**Carbaminyl-asparaginsäure** 482.  
 — diimidisobuttersäureäthylester 562.  
 — glutaminsäure 492.  
 — glycin 359.  
 — glycinäthylester 361.  
 — glycinamid 362.  
 — glycinnitril 363.  
 — glycinureid 362.  
 — glycylglycinäthylester 374.  
 — glycylglycinamid 376.  
 — hydantoinssäureester 361.  
 — isoleucinäthylester 457.  
 — leucin 443, 452.  
 — leucinäthylester 452.  
 — semicarbazinoisobuttersäurenitril 560.  
 — taurin 530.  
 — valin 431.  
**Carbinamin** 32.  
**Carbomethoxy-äthylsuccinursäuremethylester** 405.  
 — aminoessigsäure 358.  
 — aminoessigsäureester 361.  
**Carbomethoxyaminopropionsäure** 404.  
**Carbomethoxydiglykolamid-säure** 368.  
**Carbomethoxy-glycin** 358.  
 — glycinäthylester 361.  
 — iminodiessigsäure 368.  
**Carbomethoxyiminodiessigsäure-diamid** 369.  
 — dimethylester 369.  
 — dinitril 369.  
**Carbomethoxy-leucin** 452.  
 — methylmagnesiumbromid 669.  
 — methyltriäthylammoniumjodid 352.  
 — methyltripropylammoniumjodid 353.  
 — serinäthylester 512.  
**Carbonsäuren** s. auch Mono-carbonsäuren, Dicarbonsäuren usw.  
**Carbonsäuren, Aminoderivate** 332; Azoderivate 562; Hydrazinoderivate 556; Hydroxylaminoderivate 542; Hydroxymagnesiumderivate 669; Hydroxymercuriderivate 687; Nitramino- und Nitrosohydroxylaminoderivate 574; Phosphinoderivate 590; Phosphinsäuren 597; C-Quecksilberderivate 680; Sulfonsäuren 21.  
**Carbonsäuresulfonsäuren** 21; Aminoderivate 533.  
**Carbonylbisdiglykolamid-säure-diamid** 369.  
 — dimethylester 369.  
**Carbonylbisdiglykolamid-säuredinitril** 369.  
**Carbonylbisglycyl-glycin** 372.  
 — glycinäthylester 374.  
**Carbonylbisglycylglycinamid** 376.  
**Carbonylbisiminodiessigsäure-diamid** 369.  
 — dimethylester 369.  
 — dinitril 369.  
**Carbonyl-bisleucinäthylester** 444.  
 — bismethylharnstoff 67.  
 — diglycin 359.  
 — diglycindiäthylester 362.  
 — dileucin 444.  
 — glycinäthylester 365.  
 — glycinleucin 444.  
 — leucinäthylester 444.  
**Carboxy-äthylendiamin** 253.  
 — äthylharnstoff 396; s. auch Ureidopropionsäure.  
 — alanin 396.  
 — aminocaprylsäureamid 462.  
 — aminoessigsäure 358.  
 — asparagin 482.  
 — asparaginsäure 481.  
 — butyloxamidsäure 419.  
 — diaminohexan 270.  
 — diglycylglycin 376.  
 — diglycylglycinamid 377.  
 — glutaminsäure 492.  
 — glycylglycin 372.  
 — glycylglycinamid 376.  
 — hydantoinssäureäthylester 361.  
**Carboxymethyl-äthylharnstoff** 359.  
 — alanin 398.  
 — carboxyisoamylharnstoff 444.  
 — dithiocarbamidsäurecarboxymethylester 360.  
 — guanidin 359.  
 — harnstoff 359.  
 — leucin 452.  
 — oxamid 357.  
 — oxamidsäure 357.  
 — thioharnstoff 360.  
 — triäthylammoniumhydroxyd 351.  
 — tripropylammoniumhydroxyd 353.  
**Carboxy-pentamethylendiamin** 267.  
 — phosphine 590.  
 — triglycylglycin 378.  
**Carbylamine (Definition)** 29.  
**Carbylamino-essigsäure** 353.  
 — propionsäure 394.  
**Carnitin** 513.  
**Carnitinäthylester** 514.  
**Cetensulfonsäure** 10.  
**Cetylamin** 202.



- Chitaminsäure 522.  
Chitosamin 328.  
Chloracetaldehyddisulfonsäure 18.  
Chloracetyl-äthylamin 127.  
— alanin 383, 395.  
— alaninäthylester 384, 395.  
— alanylglycin 384.  
— alanylglycylglycinäthylester 384.  
Chloracetyl-amino-diäthylessigsäure 458.  
— essigsäureäthylester 354.  
— methyläthylessigsäure 426.  
— methylbuttersäure 426.  
— propionsäure 395; s. auch Chloracetylalanin.  
— propionsäureäthylester 395; s. auch Chloracetylalaninäthylester.  
Chloracetylaminostearin-säure 466.  
— säureäthylester 466.  
— säuremethylester 466.  
Chloracetyl-asparagin 480.  
— asparaginsäurediäthylester 480.  
— asparaginychlorid 481.  
— asparaginylleucin 481.  
— asparaginylleucinäthylester 481.  
— cystin 510.  
— diglycinamid 355.  
— diglycylglycin 375.  
— glutaminsäure 492, 493.  
— glutamylbisglycinäthylester 494.  
— glutamyl diglycin 494.  
— glycinäthylester 354.  
— glycylglycin 371.  
— glycylglycinäthylester 373.  
— isoamylamin 187.  
— isoleucin 456, 457.  
— leucin 443, 451.  
— leucylalanin 451.  
— semicarbazinopropionsäureäthylester 558.  
— triglycylglycin 378.  
— valin 428.  
Chlor-äthanaldisulfonsäure 18.  
— äthansulfonsäure 6.  
— äthansulfonsäurechlorid 7.  
— äthoxydiäthylmonosilan 629.  
— äthylacetamid 127.  
— äthylamin 126, 133.  
— äthylamylamin 195.  
— äthylisoamylamin 187.  
Chloral-diäthylharnstoff 120.  
— dimethylharnstoff 74.  
— hydrat, Verbindung mit Dimethylharnstoff 74.  
Chlorallyl-isothiocyanat 219.  
— senföl 219.  
— thioharnstoff 219.  
Chlorameisensäure-äthylamid 114.  
— äthyliminoäthyläther 123.  
— diäthylamid 120.  
— dimethylamid 73.  
— methylamid 64.  
Chloramino-äthan 133.  
— äthansulfonsäure 6.  
— äthylhepten 227.  
— äthylidenmalonsäure-äthylesternitril 499.  
— butan 159.  
— dimethylhexan 197.  
— heptan 194.  
— hexan 189, 190.  
— methylheptan 197.  
— methylhexan 195.  
— methylpentan 191.  
— methylpropan 175.  
— pentan 176.  
— propan 148.  
— propanol 291.  
— propionsäure 385, 401.  
Chlor-amylamin 176.  
— butylamin 158, 159, 175.  
— diäthylamin 127.  
— diaminopropan 263.  
— dibrompropylisothiocyanat 151.  
— dibrompropylsenföl 151.  
— dibutylamin 158.  
— diisoamylamin 187.  
— diisobutylamin 171.  
Chlordimethyl-amin 82.  
— aminoäthan 133.  
— aminohexan 189, 190.  
— aminomethylpentan 191.  
— aminopentan 176.  
— amylamin 195.  
Chlor-dipropylamin 145.  
— formyldiglykolamidsäure-dimethylester 369.  
— formyliminodiessigsäure-dimethylester 369.  
— heptylamin 194.  
— hexylamin 189.  
— hydrinimid 291.  
— isoamylacetamid 187.  
— isoamylamin 187.  
— isobutylamin 171.  
— isopentansulfonsäure 9.  
— jodaminopropan 152.  
— jodpropylamin 152.  
— leucin 454.  
— methenyltristriäthylphosphoniumchlorid 585.  
Chlormethyl-amin 82.  
— aminoäthan 133.  
— diäthylamin 106.  
— triäthylphosphoniumchlorid 585.  
Chlornitro-dimethylmalonamid 62.  
— malonsäurebismethylamid 62.  
Chloro-ammindiäthylendi-aminkobaltisalze 246.  
— nitrodiäthylendiaminkobaltisalze 242.  
— rhodanodiäthylendiaminkobaltisalze 244.  
Chlor-oxoäthandisulfonsäure 18.  
— oxyäthansulfonsäure 6.  
— oxypropansulfonsäure 16.  
— propanolsulfonsäure 16.  
— propylamin 145, 148.  
— propylamylamin 197.  
— succinyldialanin 396.  
Chlorsulfopropionsäure-diäthylester 23.  
— dichlorid 23.  
Chlor-triäthylmonosilan 627.  
— trimethylendiamin 263.  
— vinylquecksilberchlorid 683.  
Cholin 277.  
Cholin-äthyläther 281.  
— methyläther 281.  
— Muscarin 280.  
— schwefelsäure, inneres Salz der — 281.  
— vinyläther 281.  
Citronellidenacetone, Semi-carbazidsemicarbazone des 556.  
Citronensäuretrismethylamid 79.  
Crotonylsenföl 222.  
Crotyl-amin 221.  
— isothiocyanat 221.  
— senföl 221.  
— thioharnstoff 221.  
Cyanacetursäureäthylester 358.  
Cyanacetyl-aminoessigsäure-äthylester 358.  
— glycinäthylester 358.  
Cyanäthyl-amin 391; s. auch Alaninnitril.  
— diisoamylamin 394.  
— diisobutylamin 394.  
— isoamylamin 394.  
— isobutylamin 394.  
— phosphin 585.  
Cyanameisensäure-äthylimidchlorid 113.  
— diäthylamid 113.  
Cyan-dipropylamin 410.  
— essigsäuredimethylureid 76.  
Cyanmethyl-äthylamin 349.  
— diäthylamin 350.  
— diisobutylamin 353.  
— dipropylamin 352.  
— triäthylammoniumhydroxyd 352.  
— tripropylammoniumbromid 353.  
Cyantrimethylamin 346.

Cystein 506, 513.  
 Cysteinsäure 533.  
 Cystin 507, 513.  
 Cystin-biscarbonsäureamid  
 510.  
 — diäthylester 509.  
 — dimethylester 509.

## D.

Deca- s. Deka-.  
 Decyl-amin 199.  
 — undecanoylharnstoff 199.  
 Dekamethylendiamin 273.  
 des-Dimethylpiperidin, des-  
 Tetramethylpyrrolidin  
 usw. s. unter Dimethyl-  
 piperidin, Tetramethyl-  
 pyrrolidin usw.  
 Di- s. auch Bis-.  
 Diacetyl-amin 311.  
 — hydrazin 554.  
 — hydrazincarbonsäure 554.  
 — oxalsäuredihydrazid 554.  
 — semicarbazid 554.  
 — thioharnstoff 311.  
 Diaceton-alkamin 296.  
 — allylthioharnstoff 324.  
 — amin 322; Anhydrover-  
 bindung aus — 324.  
 Diacetonamin-carbonsäure-  
 amidin 324.  
 — cyanhydrin 520.  
 — dithiocarbonsäure 324.  
 — oxim 323.  
 Diacetonaminthiocarbon-  
 säure-allylamid 324.  
 — hydrazid 324.  
 Diaceton-dithiocarbamidsäure  
 324.  
 — guanidin 324.  
 — hydroxylamin 541.  
 — phosphinsäure 597.  
 — semicarbazid 554.  
 — senföl 324.  
 — thiosemicarbazid 324.  
 Diacetylhydrazin 355.  
 Diacetyl-äthylamin 110.  
 — äthylendiamin 253.  
 — allylamin 209.  
 — diaminobernsteinsäure 487.  
 — hexamethylendiamin 269.  
 — kreatin 365.  
 Diacetylmessdiaminobern-  
 stein-säure 487.  
 — säurediäthylester 487.  
 Diacetyl-methylacetylhydr-  
 azon 548.  
 — methylamin 59.  
 — pentamethylendiamin 267.  
 — propylendiamin 261.  
 — tetramethylendiamin 265.  
 — trimethylendiamin 262.

Diäthoxy-äthylamin 308.  
 — äthylhydrazin 553.  
 — diäthylmonosilan 629.  
 — propylacetamid 314.  
 — propylamin 312.  
 — propylharnstoff 314.  
 Diäthyl-acetalyamin 309.  
 — acetamid 110.  
 — acetamidin 110.  
 — acetonylamin 316.  
 — acetyldiäthylglycylmethy-  
 lendiamin 350.  
 — ätherbisquecksilberhydr-  
 oxyd 685.  
 — ätherdisulfonsäure 15.  
 — äthylamin 309.  
 — äthylendiamin 251.  
 — alanin 393.  
 Diäthylalanin-hydroxyäthylat  
 393.  
 — hydroxymethylat 393.  
 — nitril 393.  
 — nitrilhydroxymethylat  
 393.  
 — nitriljodäthylat 393.  
 Diäthylallyl-amin 207.  
 — isothioharnstoff 125.  
 — thioharnstoff 212.  
 Diäthylamin 95.  
 Diäthylaminäthoxyl-chlor-  
 phosphin 130.  
 — oxychlorphosphin 131.  
 — phosphin, sekundäres 130.  
 Diäthylamin-chlorborin 132.  
 — chlorphosphin 130.  
 — chloresilicin 132.  
 — dicarbonsäure 398, 399,  
 405.  
 — disulfonsäure 531.  
 Diäthylamino-acetal 309.  
 — acetaldehyd 309.  
 — acetaldehyddiäthylacetal  
 309.  
 — aceton 316.  
 — acetonitril 350.  
 — acetonitrilhydroxyäthylat  
 352.  
 — acetonitrilhydroxymethy-  
 lat 351.  
 — acetoxim 316.  
 — äthansulfonsäure 530.  
 — äthylalkohol 282.  
 — äthylidithiocarbamidsäure  
 254.  
 — äthylendicarbonsäuredi-  
 äthylester 498, 499.  
 — äthylpentanol 299.  
 — amylocrylsäureäthylester  
 468.  
 — butendisäurediäthylester  
 498.  
 — buttersäure 410.  
 — capronsäure 434.

Diäthylamino-caprylsäure-  
 nitril 461.  
 — crotonsäureäthylester 467.  
 — diäthylketon 320.  
 — diäthylketonsemicarbazon  
 320.  
 — dimethylbutan 192.  
 — essigsäure 350.  
 Diäthylaminoessigsäure-  
 äthylbetain 351.  
 — äthylesterhydroxyäthylat  
 352.  
 — hydroxyäthylat 351.  
 — hydroxymethylat 351.  
 — methylbetain 351.  
 — methylesterjodäthylat 352.  
 — methylesterjodmethylat  
 351.  
 — nitril 350.  
 — nitrilhydroxyäthylat 352.  
 — nitrilhydroxymethylat 351.  
 Diäthylamino-fumarsäuredi-  
 äthylester 498.  
 — hexylacrylsäureäthylester  
 468.  
 — isobutylessigsäurenitril  
 451.  
 — isopropylalkohol 289.  
 — maleinsäurediäthylester  
 498.  
 — methanol 106.  
 — methylalkohol 106.  
 — methyldiäthylcarbinol 298.  
 — methyldiäthylelessigsäure-  
 amid 106.  
 — methyldiäthylmalonsäure-  
 diamid 106.  
 — methylenmalonsäuredi-  
 äthylester 499.  
 — methylisovaleriansäure-  
 amid 106.  
 — methylpentanol 298.  
 — methylschweflige Säure  
 106.  
 — pentanol 293.  
 — pentanon 320.  
 — pentenon 326.  
 — propionsäure 393, 404.  
 Diäthylaminopropionsäure-  
 äthylbetain 393.  
 — äthylester 404.  
 — hydroxyäthylat 393.  
 — hydroxymethylat 393.  
 — methylbetain 393.  
 — nitril 393.  
 — nitrilhydroxymethylat 393.  
 — nitriljodäthylat 393.  
 Diäthylamino-propylalkohol  
 288.  
 — propylenglykol 302.  
 — trimethylcarbinol 293.  
 Diäthylaminoxylchlorphos-  
 phin 131.

*Di- siehe auch Bis-*

Diäthylamin-phosphin 130.  
 — phosphinoxid, tertiäres 131.  
 — phosphinsäureäthylester, sekundärer 131.  
 — phosphinsulfid, tertiäres 132.  
 — sulfobromphosphin 132.  
 — sulfochlorphosphin 132.  
 — sulfonsäure 128.  
 — sulfonsäureäthylester 128.  
 — sulfonsäurechlorid 128.  
 Diäthyl-arsenhydroxyd 609.  
 — arsin 602.  
 — arsinigsäure 612.  
 — biguanid 121.  
 — bisoxyäthylammonium-jodid 284.  
 — borhydroxyd 641.  
 — borsäure 641.  
 — borsäureäthylat 641.  
 Diäthylbromacetyl-amino-essigsäureäthylester 357.  
 — aminoessigsäureamid 357.  
 — glycinäthylester 357.  
 — glycinamid 357.  
 Diäthyl-butylthioharnstoff 160.  
 — butyramid 111.  
 — carbamidsäure 119.  
 Diäthylcarbamidsäure-äthylester 119.  
 — chlorid 120.  
 — diäthylcarbinester 120.  
 — dichlorisopropylester 120.  
 — iminomethyläther 120.  
 — nitril 121.  
 Diäthyl-carbinamin 178.  
 — carbincarbinamin 192.  
 — cetylamin 202.  
 — chloramin 127.  
 — cyanäthylamin 393.  
 — cyanamid 121.  
 — cyanessigsäuremethyramid 63.  
 — cyanisothioharnstoff 118.  
 — diacetonalkamin 297, 301.  
 — diäthylaminoäthylcarbinol 299.  
 — diäthylentriamin 255.  
 — dicarbaminyläthylendi-amin 254.  
 — diformylhydrazin 551.  
 — dimethylbutylamin 192.  
 — dioxypropylamin 302.  
 Diäthylidithio-carbamidsäure 121.  
 — carbamidsäuremethylester 121.  
 — carboxyäthylendiamin 254.  
 — oxamid 113.  
 — phosphinigsäure 593.  
 — phosphinsäure 593.

Diäthylentriamin 255.  
 Diäthyl-essigsäurediäthylamid 111.  
 — formamid 109.  
 — formamidin 109.  
 — fumaramid 114.  
 — glycin 350.  
 — goldbromid 691.  
 — guanidin 116, 121.  
 — harnstoff 115, 120.  
 — hydrazin 550.  
 — hydrazincarbonsäureamid 551.  
 — hydrazinhydroxyäthylat 550.  
 — hydroxyarsin 609.  
 — hydroxylamin 536.  
 — hydroxylamindicarbon-säuredimethylester 542.  
 — isäthiondischwefelsäure 14.  
 — isoamylamin 181.  
 — isoamylisothioharnstoff 125.  
 — isoamylphosphin 588.  
 — isobutyramidin 111.  
 — isonitramin 570.  
 — isopropylaminoxyd 154.  
 — isovaleramid 111.  
 — jodäthylamin 136.  
 — leucinnitril 451.  
 — malonamid 114.  
 Diäthylmalonsäure-bisdi-äthylaminoäthylester 282.  
 — bisdiäthylureid 120.  
 — bisdimethylureid 74.  
 — diäthylamid 114.  
 Diäthyl-monosilandioldi-äthyläther 629.  
 — nitramin 130.  
 — nitrosamin 129.  
 Diäthylolamin 283.  
 Diäthyl-oxalsäuredihydrazid 551.  
 — oxamäthan 113.  
 — oxamid 112, 113.  
 — oxamidsäure 113.  
 — oxamidsäureäthylester 113.  
 — oxamidsäurenitril 113.  
 — oximinopropylamin 316.  
 — oxyäthylamin 282.  
 — oxyamylamin 293.  
 — oxyisobutylamin 293.  
 — oxypropylamin 288, 289.  
 — phosphin 582.  
 — phosphindithiocarbon-säurehydroxyäthylat 586.  
 — phosphinigsäure 593.  
 — phosphinsäure 593.  
 — phosphorsäurediamid 131.  
 — propionamid 111.  
 — propionamidin 111.  
 — propylamin 138.

Diäthyl-propylaminoxyd 138.  
 — propylisothioharnstoff 125.  
 — propylphosphin 587.  
 — semicarbazid 551.  
 — siliciumdichlorid 629.  
 — siliciumoxyd 628.  
 — silicon 628.  
 — stannon 635.  
 — sulfamidsäure 128.  
 — sulfamidsäureäthylester 128.  
 — sulfamidsäurechlorid 128.  
 — taurin 530.  
 — tetrazondicarbonsäuredi-methylester 579.  
 — thalliumhydroxyd 644.  
 — thio-carbamidsäurechlorid 121.  
 — thioharnstoff 118, 121.  
 — thiuramdisulfid 119.  
 — trichloracetamid 110.  
 — trichloroxyäthylharnstoff 120.  
 — trimethylacetamid 111.  
 — urethan 119.  
 — vinylamin 205.  
 — wismutbromid 623.  
 — zinnoxyd 635.  
 Dialanyl-alanin 401.  
 — cystin 510.  
 Diallyl-äthylamin 229.  
 — amin 208.  
 — aminoäthylalkohol 283.  
 — cyanisothioharnstoff 213.  
 — harnstoff 209.  
 — malamid 218.  
 — oxamid 209.  
 — tartramid 218.  
 — thioharnstoff 212.  
 Diamine 229.  
 —  $C_n H_{2n+2} N_2$  273.  
 —  $C_n H_{2n+4} N_2$  229.  
 Diamino-aceton 318.  
 — acetonbiscarbonsäuremethylester 318.  
 — adipinsäure 496.  
 — äthan 230.  
 — äthancarbonsäuren 405.  
 — äthandicarbonsäuren 486.  
 — azelainsäure 498.  
 — bernsteinsäure 486, 487.  
 — butan 264, 265.  
 — butancarbonsäuren 419, 425.  
 — butandicarbonsäure 496.  
 — butandisäuren 486.  
 — butansäure 414.  
 — butantetracarbonsäure 502.  
 — buttersäure 414.  
 — capronsäure 435, 436, 437.  
 — capronsäuremethylester 437.

**Diamino-decan** 273.  
 — decandisäure 498.  
 — diacetamid 344.  
 — diacetylmuconsäure 527.  
 — diacetylvaleriansäure-  
   äthylester 525.  
 — diäthyläther 275.  
 — diäthyldiselenid 287.  
 — diäthyldisulfid 287.  
 — diäthylsulfid 287.  
 — diäthylsulfon 287.  
 — diäthylsulfoxyd 287.  
 — dicarboxyadipinsäure 502.  
 — diisoamyl, ditertiäres 273.  
 — diisobutyl 272.  
 — dimethylbutan 271.  
 — dimethylheptan 272.  
 — dimethylheptanol 301.  
 — dimethylheptanon 325.  
 — dimethylhexan 272.  
 — dimethylloctan 273.  
 — dimethylsäurehexandi-  
   säure 502.  
 — dipropylselenid 289.  
 — dipropylsulfid 288.  
 — dipropylsulfid 288.  
 — dipropylsulfon 288.  
 — dipropylsulfoxyd 288.  
 — dodecan 273.  
 — heptan 271.  
 — heptancarbonsäure 462.  
 — heptandicarbonsäure 498.  
 — heptandisäure 497.  
 — hexan 269, 270.  
 — hexandicarbonsäure 497.  
 — hexandisäure 496.  
 — hexansäuren 435, 437.  
 — hexen 273.  
 — hexylen 273.  
 — isobutylisoamyl 272.  
 — isopropylalkohol 290.  
 — korksäure 497.  
 — methan 230.  
 — methylbutane 268.  
 — methylbutanol 295.  
 — methylglutarsäure 496.  
 — methylpentan 270.  
 — methylpentandisäure 496.  
 — methylpropan 266.  
 — methylsäureheptan 462.  
 — nonan 272.  
 — nonandisäure 498.  
 — octan 271.  
 — octandicarbonsäure 498.  
 — octandisäure 497.  
 — pentan 266, 268.  
 — pentancarbonsäuren 435,  
   437.  
 — pentandicarbonsäure 497.  
 — pentansäuren 419, 425.  
 — pimelinsäure 497.  
 — propan 257, 261.  
 — propancarbonsäure 414.

**Diamino-propanol** 290.  
 — propanon 318.  
 — propensäuren 405.  
 — propionsäure 405, 406.  
 — propionsäureäthylester  
   407.  
 — propionsäuredipeptid 407.  
 — propionsäuredipeptidme-  
   thylester 407.  
 — propionsäuremethylester  
   406.  
 — propionyldiaminopropion-  
   säure 407.  
 — propionyldiaminopropion-  
   säuremethylester 407.  
 — sebacinsäure 498.  
 — sulfonal 287.  
 — valeriansäure 419, 420, 424,  
   425.  
 — valeriansäureäthylester  
   425.  
**Diammindiäthylendiamin-**  
 kobaltisalze 246.  
**Diamyl-amin** 179.  
 — aminchlorphosphin 176.  
 — aminoxychlorphosphin 176.  
 — aminsulfochlorphosphin  
   176.  
 — harnstoff 179.  
**Diäquodiäthylendiamin-chro-**  
 misalze 238.  
 — kobaltisalze 245.  
**Diarsin** 606.  
**Diazo-äthansulfonsäure** 562.  
 — aminomethan 578.  
 — -Kohlenwasserstoffe 564.  
 — malonester 470.  
 — -Verbindungen 564.  
**Dibenzoylarginin** 423.  
**Dibisaquodiäthylendiamin-**  
 chromisalze 238.  
**Diborsäureäthylpentaäthylat**  
 642.  
**Dibrom-äthylamin** 127.  
 — äthylarsin 603.  
 — aminodimethylhexan 198.  
 — aminopropan 149.  
 — diacetyläthylendiamin 256.  
 — diäthylloxamid 127.  
 — dimethylacetamid 59.  
 — dimethylmalonamid 62.  
 — dimethylloxamid 83.  
 — dimethylpiperidin 177.  
 — dipropionyläthylendiamin  
   256.  
 — essigsäuredimethylamid 59.  
 — isoamylamin 187.  
 — malonsäurebismethylamid  
   62.  
 — methylamin 83.  
**Dibromodiäthylendiamin-**  
 chromisalze 235.  
 — kobaltisalze 241.

**Dibrompropionyl-arfincessig-**  
 säure 356.  
 — glycin 356.  
 — glycylglycin 372.  
 — glycylglycinäthylester 373.  
**Dibrompropyl-acetamid** 151.  
 — amin 149.  
 — harnstoff 151.  
 — isoamylamin 182.  
 — isobutylamin 165.  
 — isothiocyant 151.  
 — methylnitramin 568.  
 — senföl 151.  
 — thiopropionamid 151.  
**Dibromvalerylalanin** 395.  
**Dibutyl-amin** 157, 162.  
 — chloramin 158.  
 — harnstoff 160, 162, 174.  
 — nitrosamin 158.  
 — oxamid 158.  
 — thioharnstoff 161, 162, 175.  
**Dicarbäthoxy-äthylendiamin**  
 254.  
 — aminoessigsäureäthylester  
   365.  
 — glycinäthylester 365.  
 — hexamethylendiamin 269.  
 — oktamethylendiamin 272.  
 — trimethylendiamin 263.  
 — vinylendiamin 273.  
**Dicarbaminyl-äthylendiamin**  
 254.  
 — cystin 510.  
 — enneamethylendiamin 272.  
 — glycinamid 362.  
 — hexamethylendiamin 269.  
 — trimethylendiamin 263.  
**Dicarbomethoxy-äthylendi-**  
 amin 254.  
 — oktamethylendiamin 272.  
 — pentamethylendiamin 267.  
 — tetramethylendiamin 265.  
 — trimethylendiamin 263.  
**Dicarbonsäuren, Aminoderi-**  
 vate 469, 498, 501; Hydr-  
 azinoderivate 561; Hydr-  
 oxymercüriderivate 688.  
**Dicarboxy-glutaconsäuretri-**  
 äthylesterdiäthylamid  
 114.  
 — methylharnstoff 471.  
**Dichlor-äthansulfonsäure** 6.  
 — äthylamin 127.  
 — äthylaminoacetaldehyd  
   126.  
 — äthylarsin 603.  
 — äthylharnstoff 127.  
 — äthylphosphin 586.  
 — bisbromäthylmonosilan  
   629.  
 — butylamin 158.  
 — diacetyläthylendiamin 256.  
 — diäthylharnstoff 127.

- Dichlor-diäthylmonosilan 629.  
 — diäthylloxamid 127.  
 — dimethylharnstoff 74, 82.  
 — dimethylloxamid 82.  
 — dipropionyläthylendiamin 256.  
 — essigsäureäthylamid 110.  
 — essigsäureäthylimidchlorid 110.  
 — heptansulfonsäure 9.  
 — isoamylamin 187.  
 — isoamylphosphin 588.  
 — isobutylamin 171.  
 — isobutylphosphin 588.  
 — isopropylphosphin 587.  
 — methylamin 82.  
 — methylarsin 601.  
 Dichlorodiäthylendiamin-chromisalze 235.  
 — kobaltisalze 240.  
 Dichlorpropyl-amin 145.  
 — phosphin 587.  
 Dicrotylamin 221.  
 Dielaidinthioharnstoff 228.  
 Difluor-äthylamin 132.  
 — äthylcarbamidsäureäthylester 133.  
 — äthylnitramin 570.  
 — äthylurethan 133.  
 — aminoäthan 132.  
 — nitraminoäthan 570.  
 Diformyläthylendiamin 253.  
 Diglycinamid 344.  
 Diglycyl-cystin 510.  
 — glycin 374.  
 Diglycylglycin-äthylester 375.  
 — amidcarbonsäure 377.  
 — carbonsäure 376.  
 — methylester 375.  
 Diglykolamidsäure 365.  
 Diglykolamidsäure-äthylester 366.  
 — amid 366.  
 — diäthylester 366.  
 — diamid 367.  
 — dibutylester 366.  
 — dimethylester 366.  
 — dinitril 367.  
 — diureid 367.  
 Diheptadecyl-harnstoff 203.  
 — thioharnstoff 203.  
 Diheptyl-amin 193.  
 — amindicarbonsäure 462.  
 — harnstoff 194.  
 — thioharnstoff 194.  
 Dihexyl-amin 190.  
 — thioharnstoff 189.  
 Dihydro-citralsulfonsäure 21.  
 — citronellalsulfonsäure 20.  
 Dihydroxybismutine 623.  
 Dihydroxylamine 540.  
 Diimidisobuttersäure 563.  
 Diisäthionamidsäure 531.  
 Diisäthionsäure 15.  
 Diisoamyl-acetonylamin 317.  
 — alaninnitril 394.  
 — amin 182.  
 Diisoamylamino-aceton 317.  
 — acetonsemicarbazon 317.  
 — acetoxim 317.  
 — äthylalkohol 283.  
 — isopropylalkohol 290.  
 — methanol 183.  
 — methylalkohol 183.  
 — propionsäurenitril 394.  
 Diisoamyl-aminoxychlorphosphin 188.  
 — aminsulfochlorphosphin 188.  
 — arsenchlorid, basisches 610.  
 — arsenchloriddibromid 613.  
 — arsin 605.  
 — arsinigsäure 613.  
 — carbamidsäureäthylester 185.  
 — chloramin 187.  
 — cyanamid 186.  
 — dithiooxamid 184.  
 — formamid 184.  
 — harnstoff 185, 186.  
 Diisoamylidenäthylendiamin 252.  
 Diisoamyl-isovaleramid 184.  
 — nitrosamin 187.  
 — oxamid 184.  
 — oximinopropylamin 317.  
 — phosphin 588.  
 — selenharnstoff 186.  
 — stannon 636.  
 — sulfamidsäure 187.  
 — sulfonsäure 187.  
 — thiocarbamidsäurechlorid 186.  
 — thioharnstoff 185, 186.  
 — thiuramdisulfid 185.  
 — urethan 186.  
 — zinnoxid 636.  
 Diisobutyl-acetonylamin 316.  
 — alaninnitril 394.  
 — amin 166.  
 Diisobutylamin-äthoxyoxy-chlorphosphin 173.  
 — chlorarsin 173.  
 — chlorborin 173.  
 — chlorphosphin 172.  
 — chlorsilicin 173.  
 Diisobutylamino-aceton 316.  
 — acetonitril 353.  
 — acetonsemicarbazon 316.  
 — äthylalkohol 283.  
 — essigsäurenitril 353.  
 — methanol 167.  
 — propionsäurenitril 394.  
 Diisobutylamin-oxybromphosphin 173.  
 — oxychlorphosphin 173.  
 Diisobutylamin-phosphin 172.  
 — sulfobromphosphin 173.  
 — sulfochlorphosphin 173.  
 Diisobutylcarbamidsäure-äthylester 170.  
 — methylester 170.  
 Diisobutyl-carbinamin 199.  
 — chloramin 171.  
 — cyanamid 170.  
 — dithiocarbamidsäure 170.  
 — formamid 167.  
 — harnstoff 168, 170.  
 — hydrazin 552.  
 Diisobutylidenäthylendiamin 252.  
 Diisobutyl-ketondisulfonsäure 20.  
 — nitrosamin 172.  
 — oxamid 168.  
 — oxamidsäure 168.  
 — phosphin 588.  
 — stannon 636.  
 — thioharnstoff 169.  
 — thiuramdisulfid 169.  
 — urethan 170.  
 — urethylan 170.  
 — wismutbromid 623.  
 — zinnoxid 636.  
 Diisohexyl-amin 192.  
 — thioharnstoff 192.  
 Diisonitramine (Definition) 566.  
 Diisopropyl-ätherbisquecksilberhydroxyd 686.  
 — amin 154.  
 — amindicarbonsäure 412.  
 — carbamidsäuremethylester 155.  
 — harnstoff 155.  
 — hydroxylamin 538.  
 — nitramin 571.  
 — nitrosamin 156.  
 — oxamid 154.  
 — phosphin 587.  
 — stannon 636.  
 — thioharnstoff 155.  
 — thiuramdisulfid 155.  
 — urethylan 155.  
 — zinnoxid 636.  
 Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze 244.  
 Dijodacetyl-aminessigsäure-äthylester 355.  
 — diglycylglycinäthylester 375.  
 — glycinäthylester 355.  
 — glycylglycinäthylester 373.  
 Dijodäthyl-amin 128.  
 — arsin 603.  
 — stibin 619.  
 Dijodmethyl-amin 83.  
 — arsin 601.

Dijododiäthylendiaminchromisalz 236.  
 Dilanin 496.  
 Dileucyl-cystin 511.  
 — glycyglycin 454.  
 Dimenthonyloxamid 228.  
 Dimethoxypropionsäuremethylamid 79.  
 Dimethyl-acetalyllamin 308.  
 — acetalyldiazoniumhydroxyd 553.  
 — acetamid 59.  
 — acetamidin 59.  
 — acetonyllamin 314.  
 — acetoxyäthylamin 277.  
 — äthoxyäthylamin 277.  
 — äthoxypropylamin 288.  
 — äthylalamin 308.  
 — äthylaldehydazoniumchlorid 553.  
 Dimethyläthyl-amin 94.  
 — arsin 602.  
 — azoniumchlorid 550.  
 — betain 350.  
 — carbinamin 179.  
 — carbincarbinamin 192.  
 — diacetonalkammoniumhydroxyd 297.  
 — dimethylallylcarbinammoniumhydroxyd 225.  
 Dimethyläthylendiamin 250, 265.  
 — dinitramin 573.  
 Dimethyläthylhydrazoniumchlorid 550.  
 — oxymethylbutylammoniumhydroxyd 294.  
 — phosphin 582.  
 — propylstannan 632.  
 — thioharnstoff 118.  
 — trimethylallylammoniumhydroxyd 225.  
 Dimethylalanin 392.  
 Dimethylalanin-äthylesterhydroxymethylat 392.  
 — hydroxymethylat 383, 392.  
 — nitril 392.  
 Dimethyl-allyläthylamin 222.  
 — allyllamin 206.  
 — allyldiacetonalkammoniumhydroxyd 297.  
 — allylomethylamin 220.  
 — allylpropylamin 225.  
 — allylthioharnstoff 212.  
 — amin 39.  
 — amidicarbonsäure 365.  
 Dimethylamino-acetal 308.  
 — acetaldehyd 308.  
 — acetaldehyddiäthylacetal 308.  
 — acetaldehyddimethylacetal 308.  
 — acetone 314.

Dimethylamino-acetonitril 346.  
 — acetonitrilbrommethylat 349.  
 — acetoxim 315.  
 — acetylcyanessigsäureäthylester 526.  
 — acetylcyanessigsäureäthylesterhydroxymethylat, Anhydroverbindung des — 526.  
 — acetylmalonsäureäthylesternitril 526.  
 — äthansulfonsäure 530.  
 — äthylacetat 277.  
 — äthylalkohol 276.  
 — äthylcarbinol 294.  
 — äthylvinyläther 277.  
 — bernsteinsäure 486.  
 — bernsteinsäurediäthylester 486.  
 — bernsteinsäuredimethylamid 486.  
 — butanolsäurehydroxymethylat 513.  
 — buttersäure 409.  
 — buttersäurehydroxymethylat 410, 413.  
 — buttersäuremethylbetain 410, 414.  
 — buttersäuremethylester 413.  
 — capronsäure 434.  
 — capronsäurechlormethylat 434.  
 — cyanacetessigsäureäthylester 526.  
 — diäthyläther 277.  
 — diäthylessigsäurenitril 458.  
 — diisooxymethan 200.  
 Dimethylaminodimethylbutannitril 459.  
 — buttersäurenitril 459.  
 — caprylsäureäthylesterjodmethylat 464.  
 — caprylsäurehydroxymethylat 464.  
 — caprylsäuremethylbetain 464.  
 — heptenol 301.  
 — nonan 200.  
 — pentanol 299.  
 Dimethylaminoessigsäure 346.  
 Dimethylaminoessigsäureäthylesterchlormethylat 349.  
 — dimethylamid 346.  
 — hydroxymethylat 346.  
 — methylbetain 348.  
 — methylesterhydroxymethylat 348.  
 — nitrilbrommethylat 349.

Dimethylamino-hexanon 321.  
 — hexen 224.  
 — isobernsteinsäurehydroxymethylat 488.  
 — isobuttersäurenitril 416.  
 — isobutylcarbinol 299.  
 — isopropylalkohol 289.  
 — isopropylcarbinol 299.  
 Dimethylaminoisopropylidenisocaprinsäureamid 469.  
 — amidhydroxymethylat 469.  
 Dimethylaminoisopropylönanthsäureäthylesterhydroxymethylat 464.  
 — hydroxymethylat 464.  
 — methylbetain 464.  
 Dimethylaminomethanol 54.  
 Dimethylaminomethyläthylessigsäurenitril 426.  
 — alkohol 54.  
 — buttersäurenitril 426.  
 — carbinol 292.  
 — diäthylaminomethyläthylcarbinol 295.  
 — diäthylcarbinol 298.  
 — hexylcarbinol 301.  
 — pentanol 295, 298.  
 — penten 224, 225.  
 Dimethylamino-pentadien 229.  
 — pentadienal, Chlormethylat des Methylimids des — 326.  
 — penten 222.  
 — propionsäure 392.  
 Dimethylaminopropionsäureäthylesterchlormethylat 403; s. auch 392.  
 — äthylesterhydroxymethylat 392.  
 — hydroxymethylat 392, 403; s. auch Dimethylalaninhydroxymethylat.  
 — methylbetain 383, 392, 403.  
 — methylester 403.  
 — methylesterjodmethylat 403.  
 — nitril 392.  
 Dimethylamino-propylcarbinol 295.  
 — propylenglykol 302.  
 — propylmalonsäurediäthylesterbrommethylat 496.  
 — trimethylcarbinol 292.  
 — trimethyllessigsäurehydroxymethylat 432.  
 — valeriansäure 417.  
 Dimethylaminovaleriansäurehydroxymethylat 418, 419.  
 — methylbetain 419; Ammoniumbase des — 418, 419.  
 — methylester 419.  
 — nitril 418.

- Dimethylamin-oxychlorphosphin 87.  
 — sulfinsäure 83.  
 — sulfochlorphosphin 87.  
 — sulfonsäure 83.  
 — sulfonsäureäthylester 84.  
 — sulfonsäureamid 84.  
 — sulfonsäurechlorid 84.  
 — tetrachlorphosphin 87.  
 Dimethyl-arsenhalogenide u. ä. 607—608.  
 — arsentrichlorid 612.  
 — arsin 599.  
 — arsinchlorstannid 608.  
 — arsinigsäure 610.  
 — arsinsäure 610.  
 — asparaginsäure 486.  
 — asparaginsäurediäthylester 486.  
 — asparaginsäuredimethylamid 486.  
 — biscarboxymethylammoniumhydroxyd 368.  
 — biscyanmethyllummoniumbromid 368.  
 — bismethoxymethylammoniumchlorid 55.  
 — bisoxyäthylammoniumhydroxyd 284.  
 — bromamin 82.  
 — bromnitromalonamid 62.  
 — butylallyläthylammoniumjodid 223.  
 — butylamin 191, 192.  
 — butylharnstoff 191.  
 — butylthioharnstoff 160.  
 — butyramidin 59.  
 Dimethylcarbäthoxy-hydroxylamin 535.  
 — methyläthylammoniumjodid 350.  
 Dimethylcarbamidsäure-äthylester 73.  
 — chlorid 73.  
 — iminomethyläther 74.  
 — methylester 73.  
 — nitril 74.  
 — nitrosohydroxylamid 75.  
 Dimethyl-carbonyldiharnstoff 67.  
 — carboxymethyläthylammoniumhydroxyd 349.  
 — chloräthylamin 133.  
 — chloramin 82.  
 — chloramylamin 176.  
 — chlorhexylamin 189.  
 — chlornitromalonamid 62.  
 — chlorpropylamin 148.  
 — crotyläthylamin 224.  
 Dimethylecyan-acetylharnstoff 76.  
 — äthylamin 392.  
 — amid 74.  
 Dimethylecyanisothioharnstoff 71.  
 Dimethyldiaceton-alkamin 296.  
 — amin 323.  
 — aminoxim 323.  
 Dimethyldiäthyl-aminomethylcarbinol 293.  
 — ammoniumhydroxyd 99.  
 — arsoniumhydroxyd 602.  
 — dipropyläthylendiammoniumsalze 252.  
 — phosphoniumhydroxyd 582.  
 — propyläthylendiammoniumsalze 252.  
 — stannan 632.  
 — sulfamid 128.  
 Dimethyl-diallylarsoniumjodid 606.  
 — dibromacetamid 59.  
 — dibromamylamin 177.  
 — dibrommalonamid 62.  
 — dibrompropylamin 150.  
 — dibutylloxalsäuredihydroxyd 552.  
 — dibutyltetrazon 579.  
 — dicarbaminylthiokohlensäuredihydrazid 549.  
 — dicetylaroniumjodid 605.  
 — diformylhydrazin 548.  
 — diimid 562.  
 — diisoamylaroniumhydroxyd 605.  
 — diisobutylaroniumjodid 605.  
 — diisopropylaroniumjodid 604.  
 — dimethylallylcarbinamin 225.  
 — dimethylaminomethylcarbinol 292.  
 — dinitroäthylamin 136.  
 — dioxypropylamin 302.  
 — dipropylaroniumjodid 604.  
 — dithiocarbamidsäure 75.  
 Dimethyldithiocarbamid-säure-äthylester 76.  
 — methylester 75.  
 Dimethyldithio-carbazinsäure 549.  
 — oxamid 61.  
 — urethan 76.  
 — urethylan 75.  
 Dimethylenasparagin 480.  
 Dimethyl-formamid 58.  
 — formamidin 58.  
 — glutaramid 63.  
 — glycin 346.  
 Dimethylgranatensäuredimethyl-ester 500.  
 — esterjodmethylat 501.  
 Dimethyl-guanidin 69, 75.  
 — harnstoff 65, 73; Verbindung mit Chloralhydrat 74.  
 — heptanondisulfonsäure 20.  
 — hydantoinensäure 416.  
 — hydrazin 547.  
 Dimethylhydrazin-carbonsäureamid 549.  
 — dithiocarbonsäure 549.  
 — hydroxymethylat 548.  
 — sulfonsäure 549.  
 Dimethyl-hydroxyarsin 607.  
 — hydroxylamin 534.  
 — isäthiondischwefelsäure 14.  
 — isoamylacetonyllummoniumhydroxyd 316.  
 — isoamylamin 181.  
 — isoamylcarbinamin 197.  
 — isobutylcarbinamin 195.  
 — isobutyramidin 59.  
 — isonitramin 568.  
 — isopropenyläthylamin 223.  
 — isopropylcarbinamin 193.  
 — isovaleramid 59.  
 — jodamin 83.  
 — jodmethylallyläthylammoniumhydroxyd 223.  
 — kopellidin 226.  
 — lactamidin 79.  
 — leucinhydroxymethylat 442.  
 — leucylglycin 450.  
 — malonamid 62.  
 — malonsäurebisdimethylamid 63.  
 — malonsäurebismethylamid 63.  
 — methylallylomethylcarbinamin 224.  
 — methylvinyläthylamin 223.  
 — neurin 221.  
 — nitramin 85.  
 — nitromalonamid 62.  
 — nitrosamin 84.  
 — octanoldisulfonsäure 17.  
 — octanolsulfonsäure 17.  
 — önanthamidin 60.  
 — oxaldihydroxamsäurediäthyläther 535.  
 — oxalsäuredihydrazid 548.  
 — oxalursäureamid 76.  
 — oxamäthan 61.  
 — oxamid 61.  
 — oxamidsäure 61.  
 — oxamidsäureäthylester 61.  
 — oxamidsäuremethylester 61.  
 — oximinopropylamin 315.  
 — oxyäthylamin 276.  
 — oxydimethylhexylamin 300.  
 — oxyisobutylamin 292.

- Dimethyl-oxyisobutyramidin** 79.  
 — oxymethylamylamin 295.  
 — oxymethylbutylamin 294.  
 — oxymethylharnstoff 74, 76.  
 — oxypropylamin 289.  
 — phosphin 590.  
 — phosphinigsäure 593.  
 — phosphinsäure 593.  
 — phosphinsäurechlorid 593.  
 — phosphor 598.  
 — piperidin 229.  
 — piperidin 222.  
**Dimethylpiperidin-hydroxy-methylat** 222.  
 — methylenjodid 223.  
**Dimethylpropyl-acetalylammoniumhydroxyd** 310.  
 — allyl-äthylammoniumjodid 222.  
 — amin 138, 179.  
 — arsin 604.  
 — carbinamin 191.  
 — diacetonal-kammonium-hydroxyd 297.  
 — isoamylarsoniumjodid 605.  
**Dimethyl-pyrrolidin** 220.  
 — semicarbazid 549.  
 — stannon 635.  
 — suocinamid 62.  
 — sulfamid 83, 84.  
 — sulfamidsäure 83.  
 — sulfamidsäure-äthylester 84.  
 — sulfamidsäurechlorid 84.  
 — taurin 530, 531.  
 — taurocarbaminsäure 532.  
 — taurocyamin 531.  
 — tetramethylendiamine 269, 270.  
**Dimethyltetrazondicarbon-säure-diäthylester** 579.  
 — dimethylester 579.  
**Dimethylthalliumhydroxyd** 644.  
**Dimethylthiocarbamidsäure-äthylester** 75.  
 — chlorid 75.  
**Dimethyl-thioformamid** 58.  
 — thioharnstoff 70, 75.  
 — thionamidsäure 83.  
 — thiosemicarbazid 549.  
 — thiuramdisulfid 72.  
 — triazen 578.  
 — trichloracetamid 59.  
 — trichloroxy-äthylharnstoff 74.  
 — trimethylallylamin 224.  
 — urethan 73.  
 — urethylan 73.  
 — valinchlormethylat 428; s. auch 431.  
 — valinhydroxymethylat 431.
- Dimethyl-vinylbutylamin** 224.  
 — vinylisobutylidenimin 221.  
 — vinyloxy-äthylamin 277.  
 — vinylquecksilberhydroxyd 683.  
 — wismutbromid 623.  
 — wismutchlorid 623.  
 — wismuthydroxyd 623.  
 — xanthogenamid 75.  
 — zinnoxid 635.  
**Dimyricylamin** 203.  
**Dinitramino-äthan** 572.  
 — butan 573.  
 — pentan 573.  
 — propan 573.  
**Dinitratodiäthylendiamin-kobaltinitrat** 243.  
**Dinitritodiäthylendiamin-kobaltisalz** 242.  
**Dinitro-äthylen-diamin** 572.  
 — diurethan 257.  
 — diurethylan 257.  
**Dinitro-äthylsäure** 569.  
 — aminopropan 156.  
 — diäthylendiamin-kobaltisalz 242.  
 — diäthylloxamid 130.  
 — dicarbo-äthoxy-äthylendiamin 257.  
**Dinitrodicarbomethoxy-äthylendiamin** 257.  
 — pentamethylendiamin 268.  
 — tetramethylendiamin 265.  
 — trimethylendiamin 263.  
**Dinitrodimehyl-aminoäthan** 136.  
 — malonamid 86.  
 — oxamid 86.  
 — sulfamid 86.  
**Dinitro-dipropylloxamid** 146.  
 — isopropylamin 156.  
 — methylaminoäthan 136.  
 — methylsäure 566.  
**Dinitropentamethylen-diamin** 573.  
 — diurethylan 268.  
**Dinitrosodiäthyl-äthylendiamin** 257.  
 — oxalsäuredihydrazid 551.  
**Dinitrosodimethyl-äthylendiamin** 256.  
 — oxalsäuredihydrazid 549.  
**Dinitrosohydrazine** 579.  
**Dinitrosohydrazoisobutter-säure** 561.  
 — säuredinitril 561.  
**Dinitrotetramethylen-diamin** 573.  
 — diurethylan 265.  
**Dinitrotrimethylen-diamin** 573.  
 — diurethylan 263.
- Diocetadeceenylthioharnstoff** 228.  
**Diocetylamin** 196, 197.  
**Dioxo-Verbindungen, Amino-derivate der** — 326.  
**Dioxyaminovaleriansäure** 521.  
**Dioxybernsteinsäurebis-äthylamid** 126.  
 — butylamid 158.  
 — heptylamid 194.  
 — isobutylamid 171.  
 — isopropylamid 155.  
 — methylamid 79.  
 — propylamid 145.  
**Dioxy-butandisulfonsäure** 18.  
 — butylhydroxylamin 540.  
 — diäthylamin 283.  
 — diaminokorksäure 523.  
**Dioxyhydroxylamino-methylpropan** 540.  
 — oxymethylpropan 541.  
**Dioxy-hydroxymercuridime-thylheptan** 687.  
 — isopropylamin 303.  
 — nitrosohydroxylaminooxy-methylpropan 574.  
 — propansulfonsäure 17.  
**Dioxypropyl-amin** 301.  
 — methylnitramin 303, 568.  
 — quecksilberhydroxyd 686.  
**Dioxy-Verbindungen, Amino-derivate** 301; **Hydroxylaminoderivate** 540; **Hydroxymercuriderivate** 686.  
**Dipentadecyl-harnstoff** 202.  
 — thioharnstoff 202.  
**Diphosphine** 589.  
**Dipropionyl-äthylendiamin** 253.  
 — propylendiamin 261.  
**Dipropyl-acetalylammin** 310.  
 — acetamid 142.  
 — acetamidin 142.  
 — acetonylamin 316.  
 — äthylamin 310.  
 — allylamin 207.  
 — amin 138.  
**Dipropylaminäthoxyloxy-chlorphosphin** 147.  
 — phosphin, sekundäres 147.  
**Dipropylaminchlor-borin** 148.  
 — phosphin 147.  
**Dipropylamino-acetal** 310.  
 — acetaldehyd 310.  
**Dipropylaminoacetaldehyd-diäthylacetal** 310.  
 — semicarbazon 310.  
**Dipropylamino-aceton** 316.  
 — acetonitril 352.  
 — acetonitrilbrompropylat 353.  
 — acetonitriljodmethylat 352.



Dipropylamino-acetonsemi-  
carbazon 316.  
— acetoxim 316.  
— äthylalkohol 282.  
— essigsäure 352.  
Dipropylaminoessigsäure-  
äthylesterchlorpropylat  
353.  
— hydroxypropylat 353.  
— methylesterjodpropylat  
353.  
— nitrilbrompropylat 353.  
— nitriljodmethylat 352.  
Dipropylamino-isopropylalko-  
hol 289.  
— methanol 141.  
— methylalkohol 141.  
Dipropylamin-oxychlorphos-  
phin 147.  
— phosphin 147.  
— phosphinoxid, tertiäres  
148.  
— sulfchlorphosphin 148.  
— sulfonsäure 146.  
Dipropylarsinigsäure 613.  
Dipropylcarbamidsäure-äthyl-  
ester 143.  
— chlorid 143.  
— methylester 143.  
Dipropyl-carbinamin 195.  
— carbinhydrazin 552.  
— carbodiimid 145.  
— chloramin 145.  
— cyanamid 144.  
— cyanisothioharnstoff 143.  
— diisocamylarsoniumjodid  
605.  
Dipropyldithiocarbamidsäure-  
äthylester 145.  
— methylester 144.  
— propylester 145.  
Dipropyl-dithiourethan 145.  
— dithiourethan 144.  
— formamid 141.  
— glycin 352.  
— harnstoff 142, 143; Oxim-  
des — 144.  
— hydroxylamin 537.  
— isoamylamin 182.  
— nitramin 571.  
— nitrosamin 146.  
— oxamid 142.  
— oximinopropylamin 316.  
— oxyisobutyramidin 145.  
— oxypropylamin 289.  
— propionamid 142.  
— propionamidin 142.  
— stannon 636.  
— sulfamidsäure 146.  
— thalliumhydroxyd 644.  
— thiocarbamidsäurechlorid  
144.  
— thioharnstoff 143, 144.

Dipropyl-thiuramdisulfid 143.  
— urethan 143.  
— urethylan 143.  
— zinnoxyd 636.  
Dipseudoheptyloxamid 192.  
Diquecksilberdiäthylenoxyd  
685.  
Dirhodanodiäthylendiamin-  
chromisalze 236.  
— kobaltisalze 244.  
Diselendiglykolsäurebisme-  
thylureid 68.  
Disiliciumhexaäthyl 630.  
Disulfätholsäure 11.  
Disulfinsäuren 2.  
Disulfonsäuren 10; Amino-  
derivate 532.  
Dithioäthylarsinsäurean-  
hydrid 615.  
Dithioallophansäure-äthyl-  
amid 118.  
— methylamid 71.  
Dithiobisdi-äthylamin 537.  
— methylamin 535.  
Dithiocarbäthoxyamino-essig-  
säure 360.  
— essigsäureäthylester 362.  
— essigsäuremethylester 360.  
Dithiocarbäthoxy-glycin 360.  
— glycinäthylester 362.  
— glycinmethylester 360.  
Dithiocarboxy-äthylendiamin  
254.  
— aminoessigsäureäthylester  
362.  
— glycinäthylester 362.  
Dithiodimethyl-arsinigsäure  
612.  
— stibinigsäure, Ansulphhydrid  
der — 621.  
Dithio-isoamylarsinsäurean-  
hydrid 615.  
— kakodylsäure 612.  
Dithiokohlensäure-äthylamid  
119.  
— äthylesterdimethylamid  
76.  
— carboxymethylestercarb-  
oxymethylamid 360.  
— diäthylamid 121.  
— diäthylesteräthylimid 125.  
— diäthylesterisoamylimid  
186.  
— diäthylestermethylimid 78.  
— dimethylamid 75.  
Dithiokohlensäuredimethyl-  
ester-äthylimid 125.  
— allylimid 218.  
— isoamylimid 186.  
— isobutylimid 171.  
— methylimid 78.  
— propylimid 145.

Dithiokohlensäure-methyl-  
äthylestermethylimid  
78.  
— methylamid 72.  
— methylesterdiäthylamid  
121.  
— methylesterdimethylamid  
75.  
— methylestermethylacetyl-  
amid 76.  
Dithiomethylarsinsäurean-  
hydrid 614.  
Dithionyl-äthylendiamin 562.  
— trimethylendiamin 263.  
Dithiooxalsäurebis-äthylamid  
113.  
— äthyliminoäthyläther 113.  
— isoamylamid 184.  
— methylamid 61.  
— methyliminopropyläther  
62.  
Dithiopropylarsinsäurean-  
hydrid 615.  
Dithiourethanessig-säure 360.  
— säureäthylester 362.  
— säuremethylester 360.  
Diundecenylthioharnstoff 228.  
Diureido-äthan 254.  
— hexan 269.  
— methylpentan 271.  
— nonan 272.  
— propan 263.  
Dizinnhexaäthyl 638.  
Dodecyl-amin 200.  
— tridecanoylharnstoff 201.  
Dodekamethylendiamin 273.  
Dokosenylamin 228.

E.

Elaidinamin 228.  
en (Bezeichnung für Äthylen-  
damin) 232.  
Enneaäthyltriäthylentetra-  
ammoniumjodid 252.  
Enneamethylen-diamin 272.  
— diharnstoff 272.  
Erythrasin 615.  
Essigsäure-äthylamid 109.  
— allylamid 208.  
— butylamid 174.  
— diäthylamid 110.  
— dibrompropylamid 151.  
— dimethylamid 59.  
— dipropylamid 142.  
— isoamylamid 184.  
— isobutylamid 167.  
— methyläthylamid 110.  
— methylamid 58.  
— methyldecylamid 200.  
— nonylamid 198.  
— propylamid 142.

Essigsäure-sulfonsäure 21.  
— undecylamid 199.

## F.

Fagin 277.  
Forgenin 52.  
Formaldehydbisdimethyl-aminomethylacetalbis-chlormethylat 55.  
Formamino-acetylchlorid 354.  
— butyraldehyd 319.  
— butyraldehyddiäthylacetal 319.  
— capronsäure 433, 434.  
— essigsäure 354.  
Formaminomalonsäure-äthylesteramid 470.  
— diäthylester 470.  
— diamid 470.  
— dimethylester 470.  
Formocholin 54.  
Formoltitrirung 333.  
Formyl-äthylamin 108.  
— allylamin 208.  
Formylamino- s. Formamino-  
Formyl-diäthylamin 109.  
— diisoamylamin 184.  
— diisobutylamin 167..  
— dimethylamin 58.  
— dipropylamin 141.  
— glycin 354.  
— glycylchlorid 354.  
— isoamylamin 184.  
— isobutylamin 167.  
— isoleucin 455, 456, 457.  
— isoleucinäthylester 457.  
— isopropylamin 154.  
— leucin 443, 446, 451.  
— methylamin 58.  
— valin 428, 429, 431.  
Fructosamin 332.  
Fumarsäure-bisäthylamid 114.  
— methylamid 63.  
— sulfonsäure 26.  
Fumaryl-bisalaninäthylester 396.  
— bisaminoessigsäure 358.  
— dialanin 396.  
— diasparaginsäuretetra-äthylester 481.  
— diglycin 358.

## G.

Galaheptosaminsäure 524.  
Galaktamin 306.  
Germanium-tetraäthyl 631.  
— -Verbindung 631.  
Gluc- s. auch Glyk-  
Glucosamin 328.  
Glucosaminsäuren 522.  
Glutamin 491.  
Glutaminsäure 488, 493.

Glutaminsäure-äthylester 491, 493  
— amid 491.  
— diäthylester 491.  
Glutarsäurebis-dimethylamid 63.  
— methylamid 63.  
Glycerindiäthylindiäthylcarbammat 120.  
Glyceryltriurethan 274.  
Glycin 333.  
Glycin-äthylester 340.  
— äthylesterdithiocarbonsäure 362.  
— allylester 343.  
— amid 343.  
— aminoacetal 344.  
— anhydrid, polymeres 340.  
— carbonsäure 358.  
— harnstoff 340.  
— hydrazid 344.  
— hydroxamsäure 344.  
— iminoäthyläther 344.  
— isoamylester 343.  
— methylester 340.  
— nitril 344.  
Glycyl-alanin 384, 400.  
— alaninäthylester 385.  
— alaninmethylester 385.  
— alanylglycin 385.  
Glycylamino-diäthylester-säure 458.  
— diäthylester-säureäthylester 458.  
— methyläthylester-säure 426.  
— methylbuttersäure 426.  
— stearinsäure 466.  
Glycyl-asparagin 482.  
— asparaginylleucin 482.  
— chlorid 343.  
— cystin 510.  
— glutaminsäure 492, 494.  
— glutamylglycin 494.  
— glycin 371.  
— glycinäthylester 373.  
— glycinamidcarbonsäure 376.  
— glycincarbonsäure 372.  
— hydrazin 344.  
— hydroxylamin 344.  
— isoleucin 456, 457.  
— leucin 444, 453.  
— leucylalanin 453.  
— valin 429.  
— valinmethylester 429.  
Glykamin 305.  
Glykocyanin 359.  
Glykokoll 333.  
Glykolsäureäthylamid 125.  
Glykosamin 328.  
Glykosamin-carbonsäure-äthylester 331.  
— oxim 331.  
— säuren 522, 523.  
— semicarbazon 331.

Glykose-dimethylureid 74.  
— methylureid 66.  
Gold-Verbindungen 691.  
GRIGNARDSche Reaktionen 645.  
Guanidine (Einordnung) 29.  
Guanidino-äthansulfonsäure 530.  
— buttersäure 410, 414.  
— essigsäure 359.  
— isobutylester-säure 444, 446, 452.  
— isovaleriansäure 432.  
— palmitinsäure 465.  
— propionsäure 396, 404.  
Guanyl-alanin 396.  
— aminoäthansulfonsäure 530.  
— glycin 359.  
— leucin 444, 446, 452.  
— lysin 436.  
— taurin 530.  
— valin 432.

## H.

Harnstoffe (Einordnung) 29.  
Hept- s. auch Önanth-  
Heptadecylamin 202.  
Heptadecylcarbamidsäure-äthylester 203.  
— methylester 203.  
Heptadecyl-carbonimid 203.  
— dithiocarbamidsäure 203.  
— harnstoff 203.  
— isocyanat 203.  
— isothiocyant 203.  
— senföl 203.  
— stearylharnstoff 203.  
— thioharnstoff 203.  
— urethan 203.  
— urethylan 203.  
Heptamethylendiamin 271.  
Heptan-disulfonsäure 12.  
— phosphinsäure 597.  
— sulfonsäure 9.  
Heptylmagnesiumbromid 668.  
Heptyl-amin 193, 195.  
— aminoäthylalkohol 283.  
— caprylylharnstoff 194.  
— harnstoff 194.  
— isothiocyant 194.  
— magnesiumhydroxyd 667.  
— phosphinsäure 597.  
— senföl 194.  
Hexa-acetylglykamin 306.  
— äthyläthylenbisammoniumhydroxyd 252.  
— äthylidisilan 630.  
Hexaäthylendiaminhexol-tetra-chromisalze 239.  
— kobaltisalze 247.  
Hexaäthyltrimethylenbis-ammoniumhydroxyd 262.

- Hexa-decensulfonsäure 10.  
 — decinsulfonsäure 10.  
 — decylamin 202.  
 — methyläthylenbisammoniumhydroxyd 251.  
 Hexamethylen-bismagnesiumbromid 668.  
 — diamin 269.  
 — diarnstoff 269.  
 — diurethan 269.  
 Hexamethyl-pseudobutylen-bisammoniumhydroxyd 265.  
 — tetramethylenbisammoniumhydroxyd 265.  
 — trimethyläthylenbisammoniumhydroxyd 268.  
 — trimethylenbisammoniumhydroxyd 262.  
 Hexan-disulfonsäure 12.  
 — säuresulfonsäure 25.  
 — sulfonsäure 9.  
 Hexyl-amin 188, 190.  
 — aminoäthylalkohol 283.  
 — carbamidsäureäthylester 188.  
 — carbonimid 189, 190.  
 — harnstoff 188, 190.  
 — isocyanat 189, 190.  
 — isothiocyant 189, 190.  
 — magnesiumhydroxyd 667.  
 — nitramin 572.  
 — önanthoylharnstoff 188.  
 — senföl 189, 190.  
 — thioharnstoff 189.  
 — urethan 188.  
 HINSBERG'sches Verfahren 30.  
 HOFMANN'sche Reaktion 30.  
 Homo-asparagin 495.  
 — asparaginsäure 494.  
 — asparaginsäureamid 495.  
 — asparaginsäurediamid 495.  
 — coniinsäure 462.  
 — isomuscarin 302.  
 — piperidinsäure 418.  
 Hydantoinensäure 359.  
 Hydantoinensäure-äthylester 361.  
 — amid 362.  
 — nitril 363.  
 — ureid 362.  
 Hydrazin-bisthiocarbonsäure-äthylamid 119.  
 — bisthiocarbonsäureallyl-  
 amid 214.  
 — carbonsäureamidessigsäureäthylester 556, 557.  
 Hydrazine 546.  
 Hydrazino-acetal 553.  
 — acetaldehyd 553.  
 — acetaldehyddiäthylacetal 553.  
 — äthan 550.  
 — äthanal 553.  
 — äthancarbonsäure 557.  
 Hydrazino-äthansäure 556.  
 — butansäure 559.  
 — buttersäure 559.  
 — carbonsäuren 556.  
 Hydrazinoderivate der Carbonsäuren 556.  
 Oxocarbonsäuren 561.  
 Oxo-Verbindungen 553.  
 Oxy-Verbindungen 553.  
 Hydrazino-essigsäure 556.  
 — essigsäureäthylester 556.  
 — heptan 552.  
 — isobuttersäure 559.  
 — isobuttersäureäthylester 559.  
 — isovaleriansäure 561.  
 — methan 546.  
 — methancarbonsäure 556.  
 — methylbutansäure 561.  
 — methylpropancarbonsäure 561.  
 — methylpropansäure 559.  
 — octan 552.  
 — oxocarbonsäure 561.  
 — propan 552.  
 — propancarbonsäure 559.  
 — propansäure 557.  
 — propionsäure 557.  
 Hydraz-äthan 550.  
 — isobuttersäure 560.  
 Hydrazoisobuttersäure-diäthylester 560.  
 — dimethylester 560.  
 — dinitril 561.  
 — nitril 560.  
 Hydrazo-methan 547.  
 — propionsäure 558.  
 Hydrazopropionsäure-diäthylester 559.  
 — dimethylester 559.  
 Hydro-chelidonsäure, Bismethylaminderivat der — 81.  
 — chlordimethylpiperidin 176.  
 — cyanaldin 399.  
 Hydroxo-aquodiäthylendi-amin-chromisalze 237.  
 — kobaltisalze 245.  
 Hydroxobisaquodiäthylendi-aminchromisalze 237.  
 Hydroxy-arsine 607.  
 — bismutine 623.  
 Hydroxylamine 534.  
 Hydroxylamino-äthan 535.  
 — äthansäure 542.  
 — äthylpentan 540.  
 — butancarbonsäure 544.  
 — butansäure 543.  
 — buttersäure 543.  
 — butyronitril 543.  
 — caprylsäure 545.  
 — caprylsäurenitril 545.  
 — carbonsäuren 542.  
 Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_n H_{2n} O_2$  542.  
 $C_n H_{2n-2} O_2$  545.  
 Oxo-Verbindungen 541.  
 Oxy-Verbindungen 540.  
 Hydroxylamino-dimethylacrylsäureäthylester 545.  
 — essigsäure 542.  
 — essigsäureäthylester 542.  
 — heptancarbonsäure 545.  
 — isobuttersäure 543.  
 — isobuttersäureäthylester 543.  
 — isobuttersäuremethylester 543.  
 — isobutylessigsäure 544.  
 — isobutyramid 544.  
 — isobutyramidin 544.  
 — isobutyriminoäthyläther 544.  
 — isobutyronitril 544.  
 — isocapronitril 545.  
 — isocapronsäure 544.  
 — methan 534.  
 — methancarbonsäure 542.  
 — methylbutancarbonsäure 544.  
 — methylbutensäureäthylester 545.  
 — methylolpropandiol 541.  
 — methylpentanon 541.  
 — methylpentansäure 544.  
 — methylpropandiol 540.  
 — methylpropansäure 543.  
 — octansäure 545.  
 — pentansäure 544.  
 — propan 537, 538.  
 — propancarbonsäure 543.  
 — propannitril 542.  
 — propionsäurenitril 542.  
 — valeriansäure 544.  
 — valeronitril 544.  
 Hydroxyliminodipropionsäure-dimethylester 542.  
 — methylesterhydroxylamid 543.  
 Hydroxymagnesium-alkane 645.  
 — alkene 668.  
 — alkine 668.  
 Hydroxymagnesiumderivate der Carbonsäuren 669.  
 Oxo-Verbindungen 669.  
 Oxy-Verbindungen 669.  
 Hydroxymagnesium-Verbindungen 645.  
 Hydroxymercuri-äthan 681.  
 — äthylacetat 685.  
 — äthylalkohol 684.  
 — äthylen 683.  
 — alkane 681.

Hydroxymercuri-alkene 683.  
 — alkin 683.  
 — allylen 683.  
 — butan 682.  
 Hydroxymercuriderivate  
 der  
 Dicarbonsäuren 688.  
 Dioxy-Verbindungen 686.  
 Monocarbonsäuren 687.  
 Monooxy-Verbindungen  
 684.  
 Oxo-Verbindungen 687.  
 Oxy-carbonsäuren 689.  
 Hydroxymercuri-essigsäure  
 687.  
 — essigsäureanhydrid 688.  
 — isopropylalkohol 686.  
 — methan 681.  
 — methylmalonsäuredime-  
 thylester 689.  
 — octan 682.  
 — oxymethylbernsteinsäure  
 690.  
 — propan 682.  
 — propionsäure 688.  
 — propionsäureanhydrid 688.  
 — propylen 683.  
 — propylenglykol 686.  
 — trimethylcarbinol 686.  
 — -Verbindungen 681.  
 Hydroxy-phosphine 591.  
 — stibine 619.

## I.

Iminoäthylmalonsäureäthyl-  
 ester-äthylamid 126.  
 — methylamid 81.  
 Iminoäthylthiomalonsäure-  
 äthylester-äthylamid 126.  
 — allylamid 218.  
 — methylamid 81.  
 Imino-aminodimethyldicarb-  
 oxyadipinsäureäthylester  
 528.  
 — bisäthansulfonsäure 531.  
 — bismalonamid 471.  
 — dibernsteinsäuretetra-  
 äthylester 486.  
 — dibuttersäure 412.  
 — dibuttersäurediäthylester  
 412.  
 — dicaprylsäure 462.  
 — dicaprylsäuredinitril 462.  
 — diessigsäure 365.  
 Iminodiessigsäure-äthylester  
 366.  
 — amid 366.  
 — diäthylester 366.  
 — diamid 367.  
 — dibutylester 366.  
 — dimethylester 366.  
 — dinitril 367.  
 — diureid 367.  
 Iminodiiocapronitril 453.

Imino-diiocapronsäuredinitril  
 453.  
 — diisovaleriansäuredinitril  
 432.  
 — diisovaleronitril 432.  
 — dimalonsäuretetraamid  
 471.  
 — dipropionitril 398.  
 — dipropionsäure 398, 399,  
 405.  
 Iminoessigsäure-buttersäure-  
 diäthylester 411.  
 — isocapronsäure 452.  
 — isocapronsäurediäthylester  
 452.  
 — propionsäure 398.  
 Iminoisobuttersäureisovale-  
 riansäure 426.  
 Iminomethylaminomethyl-  
 glycin 360.  
 Iminopropionsäure-butter-  
 säure 411, 412.  
 — glutarsäure 494.  
 Isäthionsäure 13.  
 Isäthionsäureäthylester 15.  
 Isäthionylisäthionsäure 15.  
 Isoaconitesäurediäthylester-  
 äthylamid 114.  
 Isoamyl-acetalyamin 310.  
 — acetamid 184.  
 — alaninnitril 394.  
 — allylamin 208.  
 — allylthioharnstoff 213.  
 — allylthioharnstoff 212.  
 — amin 180.  
 Isoamylamino-acetal 310.  
 — acetaldehyddiäthylacetal  
 310.  
 — äthylalkohol 283.  
 — isopropylalkohol 290.  
 — methanol 183.  
 — methylalkohol 183.  
 — propionsäurenitril 394.  
 Isoamyl-aminsulfonsäure 187.  
 — arsendisulfid 615.  
 — arsinsäure 615.  
 — borsäure 642.  
 — bromallylamin 220.  
 — carbamidsäureäthylester  
 184.  
 — carbonimid 186.  
 — carbylamin 184.  
 — chloramin 187.  
 — cyanamid 185.  
 — dibromamin 187.  
 — dichloramin 187.  
 — dichlorphosphin 588.  
 — dithiocarbamidsäure 185.  
 — dithiocarbamidsäureäthyl-  
 ester 185.  
 — dithiourethan 185.  
 — formamid 184.  
 — harnstoff 185.  
 Isoamylidenaceton, Semi-

carbazidsemicarbazon des  
 — 555.  
 Isoamylidenisoamylamin 184.  
 Isoamyliso-capronylharnstoff  
 185.  
 — cyanat 186.  
 — cyanid 184.  
 — thiocyanat 186.  
 Isoamylmagnesium-hydroxyd  
 666.  
 — jodid, individuelles 667.  
 Isoamylmonosilan-orthosäure-  
 triäthylester 630.  
 — orthosäuretrichlorid 630.  
 — säure 630.  
 Isoamyl-nitramin 572.  
 — oxamid 184.  
 — oxamidsäure 184.  
 — oxyamylmagnesiumbro-  
 mid 669.  
 — oxybutylmagnesiumbro-  
 mid 669.  
 — oxychlorphosphin 596.  
 — oxypropylmagnesiumjo-  
 did 669.  
 — phosphin 588.  
 — phosphinigsäure 594.  
 — phosphinsäure 596.  
 — phosphinsäureanhydrid  
 596.  
 — phosphinsäuredichlorid  
 596.  
 — propargylamin 229.  
 — quecksilberhydroxyd 682.  
 — senfö 186.  
 — siliciumtrichlorid 630.  
 — siliconsäure 630.  
 — sulfamidsäure 187.  
 — sulfinsäure 2.  
 — sulfochlorphosphin 596.  
 — sulfonsäure 8.  
 — thioharnstoff 185.  
 Isoamylthiophosphinsäure-  
 diäthylester 596.  
 — dichlorid 596.  
 Isoamylurethan 184.  
 Isoasparagin 488.  
 Isoasparaginsäure 488.  
 Isobutan-disulfonsäure 12.  
 — sulfinsäure 2.  
 — sulfonsäure 8.  
 Isobuttersäure-chloridsulfo-  
 chlorid 24.  
 — hydrazoisobuttersäure-  
 nitril 560.  
 — isopropylamid 154.  
 — methylestersulfochlorid 24.  
 — methylestersulfonsäure 24.  
 — sulfochlorid 24.  
 — sulfonsäure 23.  
 — sulfonsäuremethylester 24.  
 Isobutyl-acetamid 167.  
 — alaninnitril 394.  
 — allylamin 207.  
 — allylthioharnstoff 212.

Isobutyl-amin 163.  
 — aminchlorphosphin 172.  
 Isobutylamino-äthylalkohol 283.  
 — glutaconsäurediäthylester 171.  
 — methanol 167.  
 — methylalkohol 167.  
 — propionsäurenitril 394.  
 Isobutylamin-oxychlorphosphin 172; sekundäres 172.  
 — phosphin, tertiäres 172.  
 — phosphinoxid 172.  
 — phosphinsulfid, tertiäres 173.  
 — sulfochlorphosphin 172.  
 Isobutyl-biguanid 168.  
 — borsäure 642.  
 — bromallylamin 220.  
 — butylharnstoff 174.  
 carbäthoxythioharnstoff 169.  
 — carbamidsäureäthylester 168.  
 — carbamidsäuremethylester 168.  
 — carbinamin 180.  
 — carbomethoxythioharnstoff 169.  
 — carbonimid 170.  
 — carbylamin 167.  
 — chloramin 171.  
 — dichloramin 171.  
 — dichlorphosphin 588.  
 — dithiocarbamidsäure 169.  
 Isobutylendiamin 266.  
 Isobutyl-formamid 167.  
 — glycerylhydroxylamin 541.  
 — harnstoff 168.  
 Isobutylden-bisaminoisovaleronitril 431.  
 — bisvalinnitril 431.  
 — dimethylvinylamin 221.  
 — isobutylamin 167.  
 Isobutyl-iminoglutarsäure-diäthylester 171.  
 — isoamylamin 182.  
 — isocyanat 170.  
 — isocyanid 167.  
 — isothiocyant 171.  
 — isovalerylharnstoff 168.  
 — magnesiumhydroxyd 665.  
 — magnesiumjodid, induviduelles 665.  
 — nitramin 571.  
 — oxamidsäure 168.  
 — oxychlorphosphin 596.  
 — phosphin 588.  
 — phosphinigsäure 594.  
 — phosphinsäure 596.  
 — phosphinsäuredichlorid 596.  
 — propargylamin 228.  
 — senföl 171.  
 — sulfinsäure 171.

Isobutyl-sulfochlorphosphin 596.  
 — thiocarbamidsäure 169.  
 — thioharnstoff 169.  
 — thionamidsäure 171.  
 — thiophosphinsäuredichlorid 596.  
 — urethan 168.  
 — urethylan 168.  
 — wismutdibromid 624.  
 Isobutyryl-isopropylamin 154.  
 — semicarbazinopropionsäureäthylester 558.  
 Isocyanessigsäure 353.  
 Isocyanide (Definition) 29.  
 Isocyanpropionsäure 394.  
 Isocyansäure-äthylester 122.  
 — allylester 214.  
 — butylester 175.  
 — heptadecylester 203.  
 — hexylester 189, 190.  
 — isoamylester 186.  
 — isobutylester 170.  
 — isopropylester 155.  
 — methylester 77.  
 — pentadecylester 202.  
 Iso-cystein 505.  
 — cysteinsäure 533.  
 — cystin 505.  
 — glykosamin 332.  
 Isohexyl-amin 191.  
 — dithiocarbamidsäure 192.  
 — isothiocyant 192.  
 — magnesiumhydroxyd 667.  
 — senföl 192.  
 — thioharnstoff 192.  
 Iso-leucin 454, 456.  
 — leucinäthylester 457.  
 — leucylglycin 455.  
 — muscarinchlorid 57.  
 — nitramine 566.  
 Isonitramino-acetessigsäure-äthylester 577.  
 — buttersäure 576.  
 — essigsäure 574.  
 — isobuttersäure 576.  
 — propionsäure 576.  
 — valeriansäure 577.  
 Isonitrile (Definition) 29.  
 Isonitril-Reaktion 30.  
 Isonitroso- s. Oximino-.  
 Isopentan-sulfinsäure 2.  
 — sulfonsäure 8.  
 — sulfonsäureamid 9.  
 — sulfonsäurechlorid 9.  
 Isopropyl-acetonylphosphinsäure 597.  
 — acrylylalanin 396.  
 — amin 152.  
 — aminoäthylalkohol 282.  
 — aminomethylbutan 180.  
 — butylharnstoff 160.  
 — butylthioharnstoff 161.  
 — butylvinylnitramin 226.

Isopropyl-carbamidsäure-methylester 154.  
 — carbonimid 155.  
 — carbylamin 154.  
 — crotylcarbinamin 226.  
 — crotylcarbinharnstoff 226.  
 — dichlorphosphin 587.  
 — dimethylpropylamin 180.  
 — dimethylpropylhydroxylamin 539.  
 — formamid 154.  
 — harnstoff 155.  
 — hydroxylamin 538.  
 Isopropylidenaminoessigsäureisopropylidenhydr-azid 353.  
 Isopropyl-isobutylamin 165.  
 — isobutylphosphin 588.  
 — isobutyramid 154.  
 — isobutyrylharnstoff 155.  
 — isocyanat 155.  
 — isocyanid 154.  
 — isopropylnitramin 571.  
 — isothiocyant 155.  
 — magnesiumhydroxyd 664.  
 — methylisopropylcarbinhydroxylamin 539.  
 — methylnitramin 568.  
 — nitramin 571.  
 — oxamidsäure 154.  
 — oxychlorphosphin 596.  
 — phosphin 587.  
 — phosphinigsäure 594.  
 — phosphinsäure 596.  
 — phosphinsäuredichlorid 596.  
 — senföl 155.  
 — sulfonsäure 8.  
 — thioharnstoff 155.  
 — trimethylacetamid 154.  
 — urethylan 154.  
 — zinkjodid 677.  
 Isoserin 503.  
 Isoserinaldehyd 327.  
 Isoserylisoserin 505.  
 Isotetraäthylidithiooxamid 113.  
 Isothioureidoessigsäuredimethylureid 79.  
 Isovaleral- s. Isoamyliden-.  
 Isovaleriansäure-äthylamid 111.  
 — diäthylamid 111.  
 — diisoamylamid 184.  
 — dimethylamid-59.  
 — sulfonsäure 24.  
 Isovaleryl-äthylamin 111.  
 — diäthylamin 111.  
 — diisoamylamin 184.  
 Isovaleryliden- s. Isoamyliden-.  
 Isovalerylmethyloisoserin-äthylester 517.  
 Isovaleryloxydimethylaminoisobuttersäureäthylester 517.

Isovaleryloxydimethylamino-  
isobuttersäure-propyl-  
ester 517.  
Isovalerylsemicarbazinopro-  
pionsäureäthylester 558.

## J.

Jodäthylamin 135.  
Jodamino-athan 135.  
— butan 159.  
— pentan 177.  
— propan 152.  
— propansulfonsäure 532.  
Jod-amylamin 177.  
— butylamin 159.  
— dimethylamin 83.  
Jodmethyl-taurin 532.  
— triäthylammoniumhydr-  
oxyd 107.  
— triäthylphosphoniumhydr-  
oxyd 585.  
— tripropylammoniumjodid  
141.  
Jodpropylamin 152.

## K.

Kakodyl 615.  
Kakodyl-bromid 607; basi-  
sches 608.  
— chlorid 607; basisches 608.  
— disulfid 609.  
— hydroxyd 607.  
— jodid 607; basisches 608.  
— oxyd 608.  
— säure 610.  
— selenid 609.  
— sulfid 608.  
— trichlorid 612.  
— wasserstoff 599.

Kaliumäthylamid 90.

Keto- s. Oxo-.

Kohlensäureäthylamid-di-  
äthylamid 120.

— hydroxylamid 117.

— nitramid 117.

Kohlensäureäthylester-äthyl-  
amid 114.

— allylamid 209.

— butylamid 158, 162, 174.

— chloridäthylimid 123.

— diäthylamid 119.

— dimethylamid 73.

— hexylamid 188.

— isoamylamid 184.

— isobutylamid 168.

— methylacetylamid 76.

— methylamid 64.

— propylamid 142.

Kohlensäure-äthylimid 122.

— amidäthylamid 115.

— amiddiäthylamid 120.

— amiddimethylamid 73.

— amidmethylamid 64.

Kohlensäure-bisäthylamid 115.

— bisäthylamidäthylimid 123.

— bisdiäthylamid 120.

— bisdimethylamid 74.

— bismethylamid 65.

— bromidäthylamid 115.

— chloridäthylamid 114.

— chloriddiäthylamid 120.

— chloriddimethylamid 73.

— chloridmethylamid 64.

— diäthylamid 119.

— diäthylamidnitril 121.

— dibromidäthylimid 123.

— dichloridäthylimid 123.

Kohlensäuredimethylamid-  
hydroxylamid 75.

— nitril 74.

Kohlensäureiminomethyl-  
äther-diäthylamid 120.

— dimethylamid 74.

Kohlensäuremethylamid-  
äthylamid 115.

— dimethylamid 74.

— hydroxylamid 70.

— nitramid 70.

Kohlensäuremethylester-  
äthylamid 114.

— butylamid 158, 162, 174.

— dimethylamid 73.

— isobutylamid 168.

— isopropylamid 154.

— methylamid 64.

— oxyäthylamid 286.

— propylamid 142.

Kohlensäuremethylimid 77.

Koprin-chlorid 315.

— chloridoxim 315.

Kreatin 363.

## L.

Lactame (Definition) 333.

Lactime (Definition) 333.

Lactocholin 281.

Lacturamin-säure 396.

— säureäthylester 397.

Lactylglycin 370.

Lauryl-alanin 395.

— aminoessigsäure 357.

— glycin 357.

Leim-süß 333.

— zucker 333.

Leucin 437, 446, 447.

Leucin-äthylester 441, 448.

— amid 448.

— carbonsäure 443.

— carbonsäureamid 443, 452.

— carbonsäuremethylester

452.

— essigsäure 452.

— essigsäurediäthylester

452.

— nitrilessigsäureäthylester

452.

— propylester 448.

Leucyl-alanin 442, 450.

— alanylalanin 450.

— alanylglycin 450.

— aminobuttersäure 450.

— asparagin 482.

— asparaginsäure 482.

— chlorid 448.

— cystin 511.

— dekglycylglycin 449.

— diglycylglycin 442, 449.

— glutaminsäure 493.

— glycin 442, 448.

Leucylglycyl-alanin 442.

— chlorid 448.

— glycin 448.

— glycinäthylester 449.

— glycylchlorid 449.

— leucin 445, 453.

— leucinäthylester 453.

Leucyl-hexaglycylglycin 442,

449.

— isoleucin 456, 457.

— isoserin 504, 505.

— leucin 445, 446, 447, 454.

— methylisoserine 518.

— oktaglycylglycin 442, 449.

— pentaglycylglycin 449.

— tetraglycylglycin 449.

— triglycylleucin 445.

— triglycylleucyltriglycylleu-

cyloktaglycylglycin 445.

— valin 442.

Linkasparaginsäure 472.

Lithiummethylammonium 36.

Lysin 346.

— Lysin 435, 436.

Lysin-dicarbonsäure 436.

— methylester 437.

Lysyl-lysin 437.

— lysinmethylester 437.

## M.

Magnesium-dialkyle 645.

— -Verbindungen 645.

Malamidsäureallylamid 218.

Maleinsäure-äthylamid 114.

— methylamid 64.

Malonsäurebis-äthylamid 114.

— methylamid 62.

Mannamin 306.

Menthoniamin 227.

Mercapto-äthylamin 286.

— aminopropionsäure 505,

506, 513.

— propylamin 288; 290.

Mercarbide (Bezeichnung) 678.

Mercuri-chloracetylenid 680.

— tribromäthylenid 680.

— trichloräthylenid 680.

Mesityloxydsemicarbazid-

semicarbazon 554; N-Ni-

trosoderivat des — 555.

- Mesodiaminobernstein-säure** 486.  
 — säurediäthylester 487.  
**Mesoxalsäure-methylamid** 81.  
 — methylureid 81.  
 — oximbismethylamid 81.  
**Metaphosphorsäure-diäthylamid**, trimolekulares 131.  
 — diisobutylamid 173.  
 — dipropylamid, trimolekulares 147.  
**Methan-arsinsäure** 613.  
 — biscarbonsäureäthylester-thiocarbonsäureallylamid 209.  
 — biscarbonsäureamidthiocarbonsäureallylamid 209.  
 — carbonsäuresulfonsäure 21.  
 — dithiolbisaminoäthyläther 287.  
 — hydrazomethan 547.  
 — phosphinsäure 594.  
 — seleninsäure 27.  
 — sulfinsäure 1.  
 — sulfonsäure 4.  
**Methansulfonsäure-äthylester** 4.  
 — amid 5.  
 — anhydrid 5.  
 — chlorid 5.  
 — methylester 4.  
**Methansulfonylisocyanat** 5.  
**Methenyltristriäthylphosphoniumhydroxyd** 585.  
**Methionylbisglycinäthylester** 390.  
**Methoxy-äthylurethan** 537.  
 — butylamin 291.  
 — hexylmagnesiumbromid 669.  
 — methylurethan 535.  
 — propylmagnesiumjodid 669.  
 — trimethylammoniumhydroxyd 50.  
**Methyl-acetalyamin** 308.  
 — acetamid 58.  
 — acetonylmethylenamino-essigsäureäthylester 353.  
 — acetursäure 355.  
**Methylacetyl-aminoessigsäure** 355.  
 — carbamidsäureäthylester 76.  
 — dithiocarbamidsäuremethylester 76.  
 — glycin 355.  
 — harnstoff 66.  
 — hydrazin 548.  
 — urethan 76.  
**Methylätherisonitramino-buttersäure** 576.  
 — buttersäureamid 576.  
 — essigsäure 575.  
**Methylätherisonitramino-essigsäureamid** 575.  
 — essigsäuremethylester 575.  
 — propionsäure 576.  
 — propionsäureamid 576.  
**Methyläthoxyäthylamin** 276.  
**Methyläthyl-acetaldehydsulfonsäure** 19.  
 — acetalyamin 309.  
 — acetamid 110.  
 — amin 94.  
 — amindicarbonsäure 398.  
**Methyläthylamino-acetal** 309.  
 — acetaldehyddiäthylacetal 309.  
 — essigsäure 349.  
 — essigsäureäthylesterjodmethylat 350.  
 — essigsäurehydroxymethylat 349.  
 — essigsäuremethylbetain 350.  
 — isobutylcarbinol 297.  
 — isobutylketon 324.  
 — methylpenten 225.  
**Methyläthyl-carbäthoxyhydroxylamin** 535, 537.  
 — carbinamin 160.  
 — carbincarbinamin 178.  
 — cyanisothioharnstoff 71, 118.  
 — diacetonalalkamin 297.  
 — dimethylallylcarbinamin 225.  
 — dipropylstannan 632.  
**Methyläthylendinitramin** 573.  
**Methyläthyl-essigsäuresulfonsäure** 24.  
 — glycin 349.  
 — harnstoff 115.  
 — hydroxylamin 534, 535.  
 — isoamylamin 181.  
 — isobutylamin 165.  
 — isonitramin 568, 570.  
 — isopropylisobutylphosphoniumjodid 588.  
 — isothioharnstoff 71.  
 — nitramin 130.  
**Methyläthylolamin** 276.  
**Methyläthyl-oxamid** 112.  
 — propylamin 138.  
 — propylisobutylammoniumhydroxyd 165.  
 — propylzinnjodid 634.  
 — semicarbazid 549.  
 — thioharnstoff 118.  
 — thiosemicarbazid 549.  
 — xanthogenacetylharnstoff 68.  
**Methylal- s. Formyl.**  
**Methyl-alanin** 391.  
 — alaninäthylester 391.  
 — alaninmethylamid 392.  
 — alloxansäure 81.  
**Methylallyl-äthylacetalylamin** 311.  
 — äthylaminoacetal 311.  
 — äthylaminoacetaldehyddiäthylacetal 311.  
 — amin 206.  
 — aminoisopropylketoxim 321.  
 — cyanisothioharnstoff 71, 213.  
 — diacetonalalkamin 297.  
 — isonitramin 568.  
 — isothiocyanat 222.  
 — isothioharnstoff 213.  
 — nitramin 568.  
 — nitrosamin 218.  
**Methylallylomethylcarbinamin** 223.  
**Methylallyl-senföl** 222.  
 — thioharnstoff 212, 222.  
 — thiosemicarbazid 549.  
 — thioureidoisobutylketon 324.  
**Methylamin** 32; Salze 36; funktionelle Derivate 39.  
**Methylamindicarbonsäurebis-methylamid** 79.  
**Methylamino-acetal** 308.  
 — acetaldehyddiäthylacetal 308.  
 — acetamid 346.  
 — acetonitril 346.  
 — acetylcrotonsäureäthylester 80.  
 — äthansulfonsäure 529.  
 — äthylalkohol 276.  
 — äthylcarbinol 292.  
 — äthylendicarbonsäurediäthylester 81.  
 — äthylidenmalonsäuremethylesternitril 499.  
 — äthylketon 319.  
 — äthylsulfon 286.  
 — amyketon 324.  
 — bernsteinsäure 485.  
**Methylaminobernsteinsäure-äthylester** 485.  
 — amid 485.  
 — bismethylamid 485.  
 — diäthylester 485.  
 — methylamid 485.  
**Methylamino-buttersäure** 409, 413.  
 — buttersäureäthylester 409.  
 — butyläther 291.  
 — butylketon 321.  
 — capronsäure 433.  
 — crotonsäureäthylester 90.  
 — crotonsäureäthylester-Äthylidenacetessigester 82.  
 — cyanocrotonsäuremethylester 81.  
 — diäthyläther 276.  
 — dimethylhexen 227.

- Methylamino-essigsäure** 345.  
 — hexanon 321.  
 — hexylketon 325.  
 — iminomethylglycin 360.  
 — isobuttersäure 416.  
 — isobutylcarbinol 296.  
 — isobutyllessigsäure 450.  
 — isobutylketon 322.  
 — isobutylketoxim 323.  
 — isohexylketon 325.  
 — isopropylketoxim 320.  
 — isovaleriansäure 431.  
 — methanol 54.  
 — methyläthylcarbinol 293.  
 — methylalkohol 54.  
 — methylenglutaconsäuredi-  
 methylester 81.  
 — methylenmalonsäuredi-  
 äthylester 498.  
 — methylheptanol 299.  
 — methylhexanol 299.  
 — methylisoamylcarbinol  
 300.  
 — pentenon 57.  
 — propansulfonsäure 531.  
 — propionaldehyddiäthyl-  
 acetal 313.  
 — propionsäure 391, 403.  
 — propionsäureäthylester  
 391, 403.  
 — propionsäuremethylamid  
 392.  
 — propylcarbinol 293.  
 — propylenglykol 302.  
 — propylketon 320.  
 — trimethylenglykol 303.  
 — valeriansäure 417.  
**Methylamin-oxychlorphos-  
 phin** 87.  
 — sulfochlorphosphin 87.  
**Methyl-ammoniumsälze** 36.  
 — amylcarbinamin 194.  
 — arsendichlorid 601.  
 — arsendijodid 601.  
 — arsendisulfid 614.  
 — arsenik 614.  
 — arsenoxyd 610.  
 — arsensulfid 612.  
 — arsentetrachlorid 601.  
 — arsentetrajodid 613.  
 — arsin 599.  
 — arsinigsäureanhydrid 610.  
 — arsinoxyd 610.  
 — arsinsäure 613; Anhydrid  
 614.  
 — arsonsäure 613.  
 — asparagin 495.  
 — asparaginsäure 485, 494.  
**Methylasparaginsäure-äthyl-  
 ester** 485.  
 — amid 485.  
 — bismethylamid 485.  
 — diäthylester 485.  
 — methylanid 485.  
**Methylazosäure** 564.
- Methyl-benzylnitramin** 569.  
 — biguanid 70.  
 — bisdiäthoxyäthylamin 311.  
 — bisdiäthoxypropylamin  
 313.  
 — bisoxyäthylamin 284.  
 — biuret 67.  
 — borsäure 642.  
 — bromäthylamin 134.  
 — bromisocapronylamino-  
 essigsäure 356.  
 — bromisocapronylisoserine  
 518.  
 — butanalsulfonsäure 19.  
 — butandicarbonsäuresulfon-  
 säure 26.  
 — butandisäuresulfonsäure  
 26.  
 — butanolsulfonsäure 17.  
 — butansäuresulfonsäure 24.  
**Methylbutyl-allyläthylamin**  
 222.  
 — amin 157, 174, 177, 178.  
 — carbinamin 190, 193.  
 — hydrazin 552.  
 — isonitramin 571.  
 — magnesiumhydroxyd 666.  
 — nitramin 158.  
 — nitrosamin 158.  
 — thioharnstoff 160, 162.  
 — vinylnitramin 225.  
**Methylcarbäthoxy-isoserin-  
 äthylester** 518.  
 — isoserinamid 518.  
 — isoserinisoamylester 518.  
 — isoserinpropylester 518.  
 — thioharnstoff 71.  
**Methylcarbamidssäure-äthyl-  
 ester** 64.  
 — chlorid 64.  
 — methylester 64.  
**Methylcarbaminyl-amino-  
 acrylsäure** 466.  
 — aminopropansulfonsäure  
 532.  
 — glycin 363.  
 — harnstoff 67.  
 — oxamsäure 67.  
**Methylcarbomethoxy-methyl-  
 diäthylammoniumjodid**  
 351.  
 — thioharnstoff 71.  
**Methylcarbonimid** 77.  
**Methylcarboxy-aminoessig-  
 säure** 363.  
 — glycin 363.  
 — methyldiäthylammonium-  
 hydroxyd 351.  
 — methylguanidin 360.  
 — methylharnstoff 363.  
 — vinylharnstoff 466.  
**Methylcarbylamin** 56.  
**Methylchlor-acetylharnstoff**  
 67.  
 — äthylamin 133.
- Methylchloramin** 82.  
**Methylcyan-acetylharnstoff**  
 67.  
 — äthylthioharnstoff 398.  
 — amid 68.  
 — aminoessigsäurenitril 365.  
 — glycinnitril 365.  
 — methyldiäthylammonium-  
 hydroxyd 351.  
 — methyldipropylammoni-  
 umjodid 352.  
 — thioharnstoff 71.  
**Methyldecyl-acetamid** 200.  
 — amin 200.  
 — dithiocarbamidssäure 200.  
 — harnstoff 200.  
 — isothiocyant 200.  
 — senföl 200.  
 — thioharnstoff 200.  
**Methyl-diäcetylamin** 311.  
 — diacetamid 59.  
 — diacetonalkamin 296.  
 — diacetonamin 323.  
 — diacetonaminoxim 323.  
 — diäcetylhydrazin 548.  
 — diäthoxypropylamin 313.  
**Methyldiäthyl-acetylammo-  
 niumhydroxyd** 309.  
 — amin 99.  
 — aminoisobutylcarbinol 297.  
 — aminoisopropylketoxim  
 321.  
 — arsin 602.  
 — betain 351.  
 — cyanacetylharnstoff 67.  
 — cyanäthylammonium-  
 hydroxyd 393.  
 — isoamylammoniumhydr-  
 oxyd 182.  
 — isoharnstoff 120.  
 — isothioharnstoff 124.  
 — oxypropylammonium-  
 hydroxyd 289.  
 — phosphin 582.  
**Methyl-diallylamin** 208.  
 — dibromamin 83.  
 — dibrompropylamin 149.  
 — dibrompropylisonitramin  
 568.  
 — dibrompropylnitramin 568.  
 — dichloramin 82.  
 — dichlorarsin 601.  
 — diformylhydrazin 548.  
 — diglykolamidssäure 367.  
 — diglykolamidssäureamid  
 367.  
 — diglykolamidssäuredinitril  
 367.  
 — diisoamylacetonylammo-  
 niumhydroxyd 317.  
 — diisoamylisoharnstoff 186.  
 — diisobutylacetonylammo-  
 niumhydroxyd 316.  
 — diisobutylacetylthio-  
 harnstoff 170.



- Methyl-diisobutylisoharnstoff 170.  
 — diisopropylamin 154.  
 — diiodamin 83.  
 — diiodarsin 601.  
 Methyl-dimethylamino-butylketon 321.  
 — butylketoxim 322.  
 — isobutylcarbinol 296.  
 — isobutylketon 323.  
 — isobutylketoxim 323.  
 — methyläthylcarbinol 294.  
 — methylisoamylcarbinol 300.  
 — methylisobutylcarbinol 299.  
 — methylpropylcarbinol 295.  
 Methyl-dinitroäthylamin 136.  
 — dioxypropylamin 302.  
 — dioxypropylnitramin 303, 568.  
 — dipropylacetalylammoniumhydroxyd 310.  
 — dipropylacetonylammoniumhydroxyd 316.  
 — dipropylamin 139.  
 — dipropylisoharnstoff 144.  
 — dithiobiuret 71.  
 — dithiocarbamidsäure 72.  
 — dithiocarbamidsäuremethylester 72.  
 Methylen-alanin 394.  
 — aminopropionsäure 394.  
 — asparagin 480.  
 — bisäthylharnstoff 116.  
 — bisaminoäthylsulfid 287.  
 — bisdimethylharnstoff 74, 76.  
 — bismethyldipropylammoniumjodid 141.  
 — bistriäthylphosphoniumchlorid 585.  
 — diamin 230.  
 — hexaäthyldiphosphoniumdichlorid 585.  
 — homoasparagin 495.  
 Methyl-formamid 58.  
 — formylthiosemicarbazid 72.  
 — fumaramidsäure 63.  
 — glycin 345.  
 — glykocyamin 360.  
 — guanidin 68.  
 Methylguanidino-buttersäure 414.  
 — essigsäure 360, 363.  
 — isobutylketon 324.  
 — propionsäure 405.  
 Methylguanil-aminoäthylsulfonsäure 531.  
 — aminobuttersäure 414.  
 — aminopropionsäure 405.  
 — glycin 363.  
 — taurin 531.  
 Methylharnstoff 64.  
 Methylheptyl-amin 196.  
 — carbinamin 198.  
 — isothiocyanat 197.  
 — senföl 197.  
 — thioharnstoff 197.  
 Methylhexyl-carbinamin 196.  
 — carbinhydrazin 552.  
 Methyl-hydantoin-säure 363, 396.  
 — hydrazin 546.  
 Methylhydrazincarbonsäure-äthylamid 549.  
 — amid 549.  
 Methylhydrazinthiocarbonsäure-äthylamid 549.  
 — allylamid 549.  
 — methylamid 549.  
 Methylhydroxylamin 534.  
 Methylimino-acetylbuttersäureäthylester 80.  
 — äthandicarbonsäurediäthylester 81.  
 — bisoxyisobuttersäureäthylester 518.  
 — buttersäureäthylester 80.  
 — cyanadipinsäureäthylester 82.  
 — cyanbuttersäuremethyl-ester 81.  
 — diessigsäure 367.  
 Methyliminodiessigsäure-amid 367.  
 — dinitril 367.  
 — dinitrilbrommethylester 368.  
 — hydroxymethylester 368.  
 Methylimino-malonsäure 81.  
 — methylglutaconsäuredi-methylester 81.  
 Methylisoamyl-acetonylamin 316.  
 — allyläthylamin 223.  
 — amin 181.  
 — aminoaceton 316.  
 — harnstoff 185.  
 — nitrosamin 187.  
 — piperidin 223.  
 — thioharnstoff 185.  
 Methylisobutyl-acetonylamin 316.  
 — amin 164.  
 — aminoaceton 316.  
 — carbinamin 191.  
 — dithiocarbamidsäure 169.  
 — harnstoff 169.  
 — hydrazincarbonsäureamid 552.  
 — isonitramin 572.  
 — ketonsulfonsäure 19.  
 — ketoximsulfonsäure 20.  
 — nitramin 572.  
 — nitrosamin 171.  
 — semicarbazid 552.  
 — thioharnstoff 169.  
 Methyliso-cyanat 77.  
 — cyanid 58.  
 Methyliso-leucin 457.  
 — propylamin 153.  
 — propylcarbinamin 179.  
 Methylisopropylidenbutylamin 226.  
 — harnstoff 226.  
 Methyliso-propylnitramin 568.  
 — propylphosphin 587.  
 — serin 513, 515.  
 — serinäthylester 516.  
 — serinäthylestercarbonsäureäthylester 518.  
 — serinäthylestercarbonsäurepropylester 518.  
 — serinpropylestercarbonsäureäthylester 518.  
 — thiocyanat 77.  
 — valerylserinäthylester 517.  
 Methyl-leucin 450.  
 — leucylglycin 450.  
 — leucylisoserine 518.  
 — magnesiumhydroxyd 646.  
 — magnesiumjodid, induviduelles 655.  
 — maleinamidsäure 64.  
 — malonsäurebismethylamid 63.  
 Methylmethyl-acetoxyäthylaminoisobutylcarbinacetat 298.  
 — äthylaminoisobutylcarbinol 297.  
 — allylaminoisobutylcarbinol 297.  
 Methylmethylamino-äthylidenglutylglutarsäurediäthylester 82.  
 — butylketon 321.  
 — butylketonsemicarbazon 321.  
 — butylketoxim 321.  
 — isoamylcarbinol 299.  
 — isobutylcarbinol 296.  
 — isobutylketon 323.  
 — isobutylketoxim 323.  
 — methyläthylcarbinol 293.  
 Methylmethyl-carbaminyloxamid 76.  
 — iminoäthylacetylglutarsäurediäthylester 82.  
 — oxyäthylaminoisobutylcarbinol 298.  
 — propylaminoisobutylcarbinol 297.  
 — säurepentansäuresulfonsäure 26.  
 — xanthogenacetylharnstoff 68.  
 Methylmonosilan-orthosäuretriäthylester 629.  
 — säure 629.  
 Methyl-nitramin 567.  
 — nitrobenzylnitramin 569.  
 — nitrosohydroxylamin 566.

- Methylnonylcarbinamin** 200.  
**Methyloctyl-amin** 198.  
 — harnstoff 199.  
 — nitramin 568.  
**Methylorthosiliconsäuretri-  
 äthylester** 629.  
**Methylorthostannonsäure-tri-  
 bromid** 637.  
 — trichlorid 637.  
 — trijodid 637.  
**Methyl-oxalursäure** 67.  
 — oxamäthan 60.  
 — oxamid 60.  
 — oxamidsäure 60.  
**Methylloxamidsäure-äthylester**  
 60.  
 — methylester 60.  
**Methyloxyäthyl-amin** 276.  
 — aminoessigsäure 353.  
 — aminoisobutylcarbinol 298.  
 — aminomethylheptanol 300.  
 — diacetonalamin 298.  
 — glycin 353.  
**Methyl-oxymethylbutylamin**  
 293, 298.  
 — pentamethylendiamin 270.  
 — pentanalsulfonsäure 19.  
 — pentanolsulfonsäure 17.  
 — pentanonphosphinsäure  
 597.  
 — pentanonsulfonsäure 19.  
 — pentanoximsulfonsäure 20.  
 — pentansäuresulfonsäure 25.  
 — phosphin 580.  
 — phosphinsäure 594.  
**Methylphosphinsäure-bisdi-  
 äthylamid** 595.  
 — bisdiethylamid 595.  
 — diäthylester 595.  
 — dichlorid 595.  
**Methylpropan-carbonsäure-  
 sulfonsäure** 24.  
 — disulfonsäure 12.  
**Methylpropanolsulfonsäure**  
 17.  
**Methylpropan-phosphinig-  
 säure** 594.  
 — phosphinsäure 596.  
 — säurephosphinsäure 597.  
 — säuresulfonsäure 23.  
 — sulfinsäure 2.  
 — sulfonsäure 8.  
**Methylpropargylamin** 228.  
**Methylpropyl-acetaldehyd-  
 sulfonsäure** 19.  
 — acetalylamin 310.  
 — acetonylamin 316.  
 — allyläthylamin 222.  
 — amin 137.  
 — amindicarbonsäuredi-  
 äthylester 411.  
 — aminocetal 310.  
 — aminocetaldehyddiäthyl-  
 acetal 310.  
 — aminoceton 316.
- Methylpropyl-aminoisobutyl-  
 carbinol** 297.  
 — carbinamin 177.  
 — cyanisothioharnstoff 71,  
 143.  
 — diacetonalamin 297.  
 — essigsäuresulfonsäure 25.  
 — harnstoff 143.  
 — nitramin 568.  
 — nitrosamin 146.  
 — thioharnstoff 142.  
 — xanthogenacetylharnstoff  
 68.  
**Methyl-quecksilberhydroxyd**  
 681.  
 — selencyanacetylharnstoff  
 68.  
 — seleninsäure 27.  
 — semicarbazid 549.  
 — semicarbazinoisobutyl-  
 keton 554.  
 — senföl 77.  
 — siliconsäure 629.  
 — stannonsäure 637.  
 — stannonsäureschwefel-  
 säureanhydrid 637.  
 — stannoxylsäure 637.  
 — succinamidsäure 62.  
 — succinursäureamid 77.  
 — sulfinsäure 1.  
 — sulfonäthylamin 286.  
 — sulfonsäure 4.  
 — taurin 529, 531.  
 — taurocarbaminsäure 532.  
 — tetramethylendiamine 268.  
**Methylthioallophansäure-  
 äthylester** 71.  
 — methylester 71.  
**Methylthio-biuret** 68.  
 — carbamidsäure 70.  
 — carbamidsäurehydrazid  
 72.  
 — carbaminyalaninnitril 398.  
 — carbaminylharnstoff 68.  
 — harnstoff 70.  
 — oxamid 61.  
 — semicarbazid 72.  
 — ureidopropionsäurenitril  
 398.  
**Methyltriäthyl-ammonium-  
 hydroxyd** 103.  
 — arsoniumjodid 603.  
 — phosphoniumhydroxyd  
 583.  
 — stannan 632.  
 — stiboniumhydroxyd 618.  
**Methyl-trichloracetamid** 58.  
 — triisobutylphosphonium-  
 jodid 588.  
 — tripropylammoniumhydr-  
 oxyd 140.  
 — triäthoxypropylammo-  
 niumhydroxyd 313.  
 — trisoximinopropylammo-  
 niumjodid 317.
- Methyltropinsäure-dimethyl-  
 ester** 500.  
 — dimethylesterchlormethy-  
 lat 500.  
 — dimethylesterjodmethylat  
 500.  
 — dipropylesterjodmethylat  
 500.  
 — methylesterchlormethylat  
 500.  
**Methyltropinsäuren** 499.  
**Methylureido-acrylsäure** 466.  
 — essigsäure 363.  
**Methyl-urethan** 64.  
 — urethylan 64.  
 — valin 431.  
**Methylwismut-dibromid** 623.  
 — dichlorid 623.  
 — dijodid 623.  
 — oxyd 623.  
**Methylzink-äthylat** 676.  
 — methylat 676.  
**Methylzinn-sulfat, basisches**  
 637.  
 — tribromid 637.  
 — trichlorid 637.  
 — trijodid 637.  
**Milchsäureäthylamid** 125.  
**Molybdänsäureäthylamid** 129.  
**Monoamine** 30; Definition  
 28.  
**Monoamine**  $C_nH_{2n-1}N$  228.  
 —  $C_nH_{2n+1}N$  203.  
 —  $C_nH_{2n+3}N$  30.  
**Monoarsine**  $C_nH_{2n+1}As$  606.  
 —  $C_nH_{2n+3}As$  599.  
**Monocarbonensäuren, Amino-  
 derivate** 333, 466; Hydr-  
 azinoderivate 556; Hydr-  
 oxylaminoderivate 542,  
 545; Hydroxymercuride-  
 rivat 687.  
**Monohydrazine** 546.  
**Monohydrazinokohlenwasser-  
 stoffe** 546.  
**Monohydroxylamine** 534.  
**Monohydroxymagnesium-  
 Kohlenwasserstoffe** 645.  
**Monohydroxymercuri-Koh-  
 lenwasserstoffe** 681.  
**Monooxo-Verbindungen,**  
 Aminoderivate 307, 326;  
 Hydrazinoderivate 553,  
 555.  
**Monooxy-Verbindungen,**  
 Aminoderivate 274, 301;  
 Hydroxymercuriderivate  
 684.  
**Monophosphine**  $C_nH_{2n+1}P$   
 589.  
 —  $C_nH_{2n+3}P$  580.  
**Monosilanderivate der**  
 Kohlenwasserstoffe 625;  
 Oxy-Verbindungen 626.

Monosilanolderivate der Kohlenwasserstoffe 627; Oxo-Verbindungen 628. Monosulfinsäuren 1. Monosulfonsäuren 4; Amino-derivate 528.

## N.

Natriumäthyl 691.  
Natrium-Verbindung 691.  
Neurin 203, 277.  
Neurindibromid 56.  
Nitramine (Definition) 566.  
Nitramino-acetylaminoessigsäure 575.  
— acetylglycin 575.  
— äthan 569.  
— äthancarbonssäure 576.  
— äthanol 573.  
— äthansäure 575.  
— äthylalkohol 573.  
— butan 571.  
— essigsäure 575.  
— essigsäureäthylester 575.  
— essigsäureamid 575.  
— hexan 572.  
— methan 567.  
— methancarbonssäure 575.  
— methylpropan 571.  
— propan 570, 571.  
— propansäure 576.  
— propionsäure 576.  
— propionsäureamid 576.  
Nitro-acetyllaminodimethylbutylen 226.  
— äthylamin 569.  
— äthylharnstoff 117.  
— äthylpropylamin 146.  
— alkylamine s. auch unter Alkylnitraminen.  
— benzylmethylnitramin 569.  
— bisdimethylaminopropan 263.  
— butylamin 571.  
Nitrobutylcarbamidsäure-äthylester 159, 163.  
— methylester 159, 163.  
Nitro-diäthylamin 130.  
— difluoräthylamin 570.  
— diisopropylamin 156, 571.  
— dimethylamin 85.  
— dimethylmalonamid 62.  
— dipropylamin 146, 571.  
— essigsäuremethylnitramid 58.  
— hexylamin 572.  
— hexylcarbamidsäureäthylester 189.  
— isoamylamin 572.  
— isobutylamin 571.  
Nitroisobutylcarbamidsäure-äthylester 172.  
— methylester 172.  
Nitroisopropylamin 571.

Nitroisopropylcarbamid-säuremethylester 156.  
Nitromalonsäurebismethylamid 62.  
Nitromethyl-äthylamin 130.  
— allylamin 219, 568.  
— amin 567.  
— aminoessigsäure 390.  
— aminopropylenglykol 303, 568.  
— benzylamin 569.  
— butylamin 158.  
— butylvinylamin 225.  
— carbamidsäureäthylester 86.  
— carbamidsäuremethylester 86.  
— dibrompropylamin 151, 568.  
— harnstoff 70, 86.  
— isobutylamin 172, 572.  
— isopropylamin 156, 568.  
— nitrobenzylamin 569.  
— octylamin 196, 568.  
— propylamin 146, 568.  
— urethan 86.  
— urethylan 86.  
Nitro-nitratodiäthylendiamin-kobaltinitrat 243.  
— oxyäthylharnstoff 286.  
— propylamin 570.  
— propylbenzylamin 571.  
— propylcarbamidsäuremethylester 146.  
— propylisopropylamin 156.  
— rhodanodiäthylendiamin-kobaltisalz 244.  
— sarkosin 380.  
Nitrosoacetyl-isoamylamin 187.  
— propylamin 146.  
Nitrosoäthylbutylamin 163.  
Nitrosoäthylcarbamidsäure-äthylester 129.  
— methylester 129.  
Nitrosoäthyl-hydroxylamin 569.  
— isoamylamin 187.  
— isobutylamin 172.  
— isopropylamin 156.  
— propylamin 146.  
— urethan 129.  
— urethylan 129.  
Nitroso-allylaminocetal 312.  
— bisäthoxybutylamin 292.  
— bisdifluoräthylamin 133.  
— bisoxoisoamylamin 321.  
— butylaminocetal 312.  
Nitroso-carbäthoxy-aminoessigsäureäthylester 380.  
— glycinäthylester 380.  
Nitroso-carbaminy-l-aminoessigsäureäthylester 380.  
— glycinäthylester 380.  
Nitrosodiacetylamin 312.

Nitroso-diacetonsemicarbazid 555.  
— diäthylamin 129.  
— diäthylharnstoff 129.  
— diäthylhydrazincarbon-säureamid 552.  
— diäthylsemicarbazid 552.  
— dibutylamin 158.  
— diglykolamidsäure 390.  
Nitrosodiglykolamidsäure-diäthylester 380.  
— diazid 380.  
— dihydrazid 380.  
— dimethylester 380.  
Nitroso-diisoamylamin 187.  
— diisobutylamin 172.  
— diisopropylamin 156.  
Nitrosodimethylamin 84.  
— carbonyldiharnstoff 85.  
— harnstoff 85.  
Nitroso-dipropylamin 146.  
— hydantoinssäureäthylester 380.  
— hydrazine 578.  
— hydroxylamine (Definition) 566.  
Nitrosohydroxylamino-acetessigsäureäthylester 577.  
— äthancarbonssäure 576.  
— äthansäure 574.  
— butancarbonssäure 577.  
— butansäure 576.  
— buttersäure 576.  
— essigsäure 574.  
— isobuttersäure 576.  
— methancarbonssäure 574.  
— methylolpropanediol 574.  
— methylpropanssäure 576.  
— pentansäure 577.  
— propancarbonssäure 576.  
— propansäure 576.  
— propionsäure 576.  
— valeriansäure 577.  
Nitrosoiminodiessigsäure 380.  
— säurediäthylester 380.  
— säurediazid 380.  
— säuredihydrazid 380.  
— säuredimethylester 380.  
Nitrosoimino-dipropionitril 401.  
— dipropionsäurediäthylester 401.  
— essigsäurebuttersäurediäthylester 411.  
— essigsäurepropionsäurediäthylester 401.  
— essigsäurepropionsäuredimethylester 401.  
— propionsäurebuttersäurediäthylester 413.  
Nitroso-isoamylacetamid 187.  
— isoamylaminocetal 312.  
— isobutylglycerylhydroxylamin 574.

Nitrosoleucinessigsäure-di-  
äthylester 454.  
Nitrosomethyl-allylamin 218.  
— aminoessigsäure 380.  
— butylamin 158.  
Nitrosomethylcarbamidsäure-  
äthylester 85.  
— methylester 84.  
Nitrosomethyl-harnstoff 85.  
— hydroxylamin 566.  
— isocamylamin 187.  
— isobutylamin 171.  
— propylamin 146.  
— urethan 85.  
— urethylan 84.  
Nitroso-oxydimethylharnstoff  
75.  
— propylacetamid 146.  
— propylaminoacetal 312.  
— sarkosin 380.  
— trioxybutylhydroxylamin  
574.  
— urethanessigsäureäthyl-  
ester 380.  
Nitrotetramethyltrimethylen-  
diamin 263.  
Nomenklatur der Amine 28;  
der Arsinigsäuren 610;  
der Phosphinigsäuren 593.  
Nonyl-acetamid 198.  
— amin 198, 199.  
— caprylharnstoff 198.  
Novain 513.

## O.

Oblitin 514.  
Oct.- s. auch Okt.  
Octadecenylamin 228.  
Octan-disulfonsäure 13.  
— sulfonsäure 9.  
Octyl-amin 196, 198.  
— hydrazin 552.  
— magnesiumhydroxyd 668.  
— magnesiumjodid, indivi-  
duelles 668.  
— methylnitramin 568.  
— pelargonylharnstoff 196.  
— phosphin 588.  
— quecksilberhydroxyd 682.  
— senföl 197.  
— thioharnstoff 197.  
Önanth.- s. auch Hept-.  
Önanthsäure-äthylamid 111.  
— diäthylamid 111.  
— dimethylamid 60.  
— methylamid 60.  
Önanthyliden-aceton, Semi-  
carbazidsemicarbazon des  
555.  
— bisdiäthylharnstoff 120.  
— bisdipropylharnstoff 144.  
— isocamylamin 184.  
Okt.- s. auch Oct-.

Oktaäthyltriäthylentetra-  
ammoniumhydroxyd 252.  
Oktamethylen-diamin 271.  
— diurethan 272.  
— diurethylan 272.  
Organomagnesiumverbin-  
dungen, gemischte (Defi-  
nition) 646.  
Ornithine 419, 420, 424.  
Orthoäthylphosphinsäure-  
tetrachlorid 595.  
Orthoglyoxylsäuredichlorid-  
äthylamid 126.  
Orthokieselsäure-tetrakis-  
äthylamid 132.  
— trichloriddiäthylamid 132.  
— trichloriddiisobutylamid  
173.  
Orthophosphorsäuretetra-  
chlorid-diäthylamid 131.  
— diisobutylamid 173.  
— dimethylamid 87.  
— dipropylamid 147.  
Orthosilico-buttersäuretri-  
äthylester 630.  
— buttersäuretrichlorid 630.  
— essigsäuretriäthylester 629.  
— isocapronsäuretriäthyl-  
ester 630.  
— isocapronsäuretrichlorid  
630.  
Orthosilicopropionsäure-tri-  
äthylester 630.  
— trichlorid 630.  
— trimethylester 629.  
Oxäthylsulfonäthan-sulfin-  
säure 3.  
— sulfonsäure 16.  
Oxalaminovaleriansäure 419.  
Oxalatodiäthylendiamin-  
chromisalze 236.  
— kobaltisalze 243.  
Oxalhydroxamsäureäthylamid  
112.  
Oxalsäureäthyl-amid 112.  
— amiddiäthylamid 113.  
— esteräthylamid 112.  
— esteräthylamidchlorid 112.  
— esterbromäthylamid 135.  
— esterdiäthylamid 113.  
— esterdimethylamid 61.  
— estermethylamid 60.  
— imidchloridnitril 113.  
— ureid 116.  
Oxalsäureamid-äthylamid  
112.  
— butylamid 157.  
— diäthylamid 113.  
— dimethylamid 61.  
— isocamylamid 184.  
— methylamid 60.  
Oxalsäurebis-acetalyldiazid  
554.  
— äthylamid 112.  
— äthylhydrazid 551.

Oxalsäurebis-allylamid 209.  
— arabinamid 305.  
— butylamid 158.  
— butylmethylamid 188.  
— diäthylamidoxim 113.  
— dibrompropylamid 151.  
— dimethylamid 62.  
— dimethylbutylamid 192.  
— dimethylhydrazid 548.  
— glykamid 306.  
— isocamylamid 184.  
— isobutylamid 168.  
— isopropylamid 154.  
— mannamid 306.  
— menthonylamid 228.  
— methylamid 61.  
— methylbutylhydrazid 552.  
— methylhydrazid 548.  
— methyloctylamid 199.  
— propylamid 142.  
— pseudohexylamid 192.  
— rhodinamid 227.  
Oxalsäure-butylamid 157, 162.  
— diäthylamid 113.  
— diäthylamidnitril 113.  
— diisobutylamid 168.  
— dimethylamid 61.  
— isocamylamid 184.  
— isobutylamid 168.  
— isopropylamid 154.  
— methylamid 60.  
— methylamidäthylamid 112.  
— methylamiddimethylamid  
62.  
— methylesterdimethylamid  
61.  
— methylestermethylamid  
60.  
— methylureid 67.  
— propylamid 142.  
Oxalyl-bisalaninäthylester  
396.  
— bisaminoessigsäure 358.  
— bisaminoessigsäuremethyl-  
ester 358.  
— diglycin 358.  
Oxamid-bisessigsäuremethyl-  
ester 358.  
— diessigsäure 358.  
— diessigsäureäthylester 358.  
— essigsäure 357.  
Oxamidsäure-dimethylureid  
76.  
— essigsäure 357.  
— essigsäurediäthylester 358.  
Oximino-aminocyanocroton-  
säureäthylester 526.  
— butansulfonsäure 19.  
— malonsäurebismethylamid  
81.  
Oxoäthylaminopropandicar-  
bonsäureäthylesternitril  
526.  
Oxoamine 307.

- Oxoamino-butandicarbon-  
säure** 526.  
 — capronsäure 525.  
 — methylcapronsäurenitril,  
 Semicarbazon des 525.  
 — propencarbonsäureäthyl-  
 ester 524.  
**Oxo-bishydroxylaminodime-  
thylheptan** 541.  
 — bisnitrosohydroxylamino-  
 dimethylheptan 574.  
 — butansulfonsäure 19.  
**Oxocarbonsäuren, Aminoderi-  
vate** 524; Hydrazinoderi-  
 vate 561; Nitrosohydr-  
 oxylaminoderivat 577; C-  
 Quecksilberderivat 681.  
**Oxodimethyl-aminopropandi-  
carbonsäureäthylester-  
nitril** 526.  
 — heptandisulfonsäure 20.  
**Oxo-hydrazine** 553.  
 — hydroxylamine 541.  
 — hydroxylaminomethyl-  
 pentan 541.  
 — isoamylamin 321.  
**Oxomethyl-butansulfonsäure**  
 19.  
 — pentanphosphinsäure 597.  
 — pentansulfonsäure 19.  
 xonitrosohydroxylamino-  
 propencarbonsäureäthyl-  
 ester 577.  
**Oxopropan-sulfonsäure** 18, 19.  
 — trisulfonsäure 21.  
**Oxosulfonsäuren** 18.  
**Oxo-Verbindungen, Amino-  
derivate** 307; Hydrazino-  
 derivate 553; Hydroxyl-  
 aminoderivate 541; Hydro-  
 oxymagnesiumderivate  
 669; Hydroxymercuride-  
 rivat 687; Monosilanol-  
 derivat 628; Nitrosohydr-  
 oxylaminoderivat 574;  
 Phosphinigsäuren 594;  
 Phosphinsäuren 597; Sul-  
 fonsäuren 18.  
**Oxyacetoxymercurimethyl-  
bernsteinsäures Queck-  
silber** 690.  
**Oxyacetyl-aminoessigsäure-  
äthylester** 370.  
 — diglycylglycinäthylester  
 377.  
 — glycinäthylester 370.  
 — glycylglycinäthylester 374.  
**Oxyäthan-disulfonsäure** 18.  
 — sulfonsäure 13.  
**Oxyäthyl-äthylendiamin** 286.  
 — allylthioharnstoff 537.  
 — amin 274.  
 — butylamin 283.  
 — carbamidsäureester 286.  
 — diacetonalkamin 298.  
**Oxyäthyl-diallylamin** 283.  
 — diisoamylamin 283.  
 — diisobutylamin 283.  
 — dipropylamin 282.  
 — harnstoff 117, 286.  
 — heptylamin 283.  
 — hexylamin 283.  
 — isoamylamin 283.  
 — isobutylamin 283.  
 — isobutyramidin 125.  
 — isopropylamin 282.  
 — nitramin 573.  
 — oxamid 112.  
 — propylamin 282.  
 — quecksilberhydroxyd 684.  
 — thioharnstoff 118.  
 — trimethylendiamin 295.  
 — urethan 286.  
 — urethylan 286.  
**Oxyallylthioharnstoff** 214.  
**Oxyamine** 274.  
**Oxyamino-äthancarbonsäuren**  
 503, 505.  
 — äthandicarbonsäuren 521.  
 — behensäure 520.  
 — bernsteinsäuren 521.  
 — butancarbonsäure 518, 519.  
 — buttersäure 513, 514, 515.  
 — capronsäure 519, 520.  
 — dimethylvaleriansäure 520.  
 — dimethylvaleriansäure-  
 nitril 520.  
 — essigsäure 503.  
 — isobuttersäure 515.  
 — isobuttersäureäthylester  
 516.  
 — isocapronylaminoisobut-  
 tersäuren 518.  
 — methylbernsteinsäure 521.  
 — methylpentan 298.  
 — methylpentancarbonsäure  
 520.  
 — pentancarbonsäure 519; s.  
 auch Oxyaminocapron-  
 säure.  
 — propencarbonsäure 513,  
 514, 515.  
 — propionaldehyd 327.  
 — propionsäure 503, 505,  
 511.  
 — propionsäuremethylester  
 s. Serinmethylester.  
 — stearinsäure 520.  
 — valeriansäure 518, 519.  
**Oxybernsteinsäurebis-äthyl-  
amid** 125.  
 — butylamid 158.  
 — heptylamid 194.  
 — isobutylamid 171.  
 — isopropylamid 155.  
 — methylamid 79.  
 — propylamid 145.  
**Oxy-bromisocapronylamino-  
isobuttersäuren** 518.  
 — butansulfonsäure 71.  
**Oxybutylamin** 291, 292.  
**Oxycarbäthoxyaminoisobut-  
tersäure-äthylester** 518.  
 — amid 518.  
 — isoamylester 518.  
 — propylester 518.  
**Oxycarbomethoxyaminopropi-  
onsäureäthylester** 512.  
**Oxycarbonsäuren, Aminoderi-  
vate** 503, 521, 522, 523;  
 Hydroxymercuriderivate  
 689.  
**Oxydiäthylaminoisobutter-  
säure** 517.  
 — säureäthylester 517.  
**Oxydiäthyl-sulfonsulfinsäure**  
 3.  
 — sulfonsulfonsäure 16.  
 — thioharnstoff 536.  
**Oxydihydro-menthonylamin**  
 301.  
 — rhodinamin 301.  
**Oxydimethylaminobutter-  
säure-äthylesterhydroxy-  
methylat** 514.  
 — hydroxymethylat 513.  
 — methylbetain 513.  
**Oxydimethylamino-essig-  
säuredimethylamid** 80.  
 — isobuttersäure 516.  
**Oxydimethylaminoisobutter-  
säure-äthylester** 516.  
 — amid 517.  
 — isoamylester 517.  
 — methylester 516.  
 — propylester 517.  
**Oxydimethylamino-propan-  
carbonsäurehydroxyme-  
thylat** 513.  
 — propionsäurechlormethyl-  
 lat 504.  
 — propylendicarbonsäure-  
 äthylesternitrilhydroxy-  
 methylat, Anhydrover-  
 bindung des — 522.  
**Oxydimethyl-butylamin** 295,  
 296.  
 — harnstoff 75.  
 — hexylamin 300.  
 — thioharnstoff 535.  
**Oxydipropylguanidin** 144.  
**Oxy-hydrazin** 553.  
**Oxy-hydroxylamine** 540.  
**Oxyhydroxymercuri-butter-  
säure** 689.  
 — methylbernsteinsäure 690.  
 — propionsäure 689.  
**Oxyisobutansulfonsäure** 17.  
**Oxyisobutyl-amin** 292.  
 — quecksilberhydroxyd 686.  
**Oxyisocapronyl-aminoessig-  
säure** 370.  
 — glycin 370.  
**Oxyisohexylamin** 295.  
**Oxyisopropylharnstoff** 538.

Oxyisopropoxyisoamylcarbinquecksilberhydroxyd 687.  
 Oxyisovaleryl-aminoessigsäure 370.  
 — aminoisobuttersäureäthylester 517.  
 Oxyisovaleryl-glycin 370.  
 Oxymethyl-äthylamin 105.  
 — äthylthioharnstoff 536.  
 — allylthioharnstoff 535.  
 Oxymethylaminobutter-säure 515.  
 — säureäthylester 80.  
 Oxymethylaminoisobuttersäure 516.  
 — säureäthylester 516.  
 — säuremethylester 516.  
 Oxymethyl-amylin 298.  
 — butylamin 293.  
 — diäthylamin 106.  
 — diimid 564.  
 — diisoamylamin 183.  
 — diisobutylamin 167.  
 — dimethylamin 54.  
 — dipropylamin 141.  
 — harnstoff 70.  
 — isoamylamin 183.  
 — isobutylamin 167.  
 — methylamin 54.  
 — methylenbisäthylharnstoff 116.  
 — pentansulfonsäure 17.  
 — propansulfonsäure 17.  
 — propylamin 141.  
 — thioharnstoff 72.  
 — triäthylphosphoniumhydroxyd 585.  
 Oxy-neurin 346.  
 — nitraminoäthan 573.  
 Oxyoxamine 327.  
 Oxyoxo-Verbindungen, Aminoderivate der — 327, 328.  
 Oxyphosphine 590.  
 Oxypropan-disulfonsäure 16.  
 — sulfonsäure 16.  
 Oxypropionylaminoessigsäure 370.  
 Oxypropyl-allylthioharnstoff 538.  
 — amin 288, 289.  
 — diisoamylamin 290.  
 — isoamylamin 290.  
 — quecksilberhydroxyd 686.  
 Oxy-sulfinsäure 3.  
 — sulfonsäuren 13.  
 — tricarballätsäuretris-methylester 79.  
 Oxytrimethylen-bistrimethylammoniumhydroxyd 290.  
 — diamin 290.  
 Oxy-Verbindungen, Aminoderivate 274; Hydrazinoderivate 553; Hydroxylaminoderivate 540; Hydr-

oxymagnesiumderivate 669; Hydroxymercuriderivate 684; Monosilanderivate 626; Nitramino- und Nitrosohydroxylaminoderivate 573; Phosphinoderivate 590; Sulfinsäuren 3; Sulfonsäuren 13.

## P.

Palmityl-alanin 395.  
 — aminoessigsäure 357.  
 — glycin 357.  
 Para-hydrocyanaldin 399.  
 — kakodyloxyd 608.  
 Pelargonylamino-tridecansäure 465.  
 — säureäthylester 465.  
 Pentaacetyl-glykamin 306.  
 — glykosamin 331.  
 — glykosaminsäurenitril 522.  
 Pentachlorhexadienonsäure-methylester 80.  
 Pentadecylamin 201.  
 Pentadecylcarbamidsäure-äthylester 202.  
 — chlorid 202.  
 — methylester 201.  
 Pentadecyl-carbonimid 202.  
 — dithiocarbamidsäure 202.  
 — harnstoff 202.  
 — isocyanat 202.  
 — isothiocyant 202.  
 — senföl 202.  
 — urethan 202.  
 — urethylan 201.  
 Pentaglycyl-glycin 378.  
 — glycinmethylester 379.  
 Pentamethylen-bismagnesiumbromid 668.  
 — diamin 266.  
 — dinitramin 573.  
 — diurethylan 267.  
 Pentancarbonsäuresulfonsäure 25.  
 Pentaoxyaminoönanthsäuren 523, 524.  
 Pentyl- s. Amyl.  
 Petinin 175.  
 Phoron, Semicarbazidsemicarbazon des — 555.  
 Phosphine 580; Arsinoderivate der — 606.  
 Phosphinigsäuren (Definition) 593.  
 Phosphinigsäuren der Kohlenwasserstoffe 593; Oxo-Verbindungen 594; Oxy-Verbindungen 594.  
 Phosphino-arsin 606.  
 — diäthylamin 131.  
 — diisobutylamin 173.  
 — dipropylamin 147.  
 — pentan 596.

Phosphinsäuren der Carbonsäuren 597; Kohlenwasserstoffe 594; Oxo-Verbindungen 597; Oxy-Verbindungen 597.  
 Phosphoranalogon eines Hydrazins 598.  
 Phosphorigsäureäthylester-bisdiäthylamid 130.  
 — bisdipropylamid 147.  
 — chloriddiäthylamid 130.  
 Phosphorigsäuredichlorid-äthylamid 130.  
 — amylinamid 176.  
 — diäthylamid 130.  
 — diamylamid 176.  
 — diisobutylamid 172.  
 — dipropylamid 147.  
 — isobutylamid 172.  
 — propylamid 147.  
 Phosphorsäuretris-diäthylamid 130.  
 — diisobutylamid 172.  
 — dipropylamid 147.  
 — isobutylamid 172.  
 Phosphorsäureäthylester-bisdiäthylamid 131.  
 — bisdipropylamid 148.  
 — chloriddiäthylamid 131.  
 — chloriddiisobutylamid 173.  
 — chloriddipropylamid 147.  
 Phosphorsäure-amiddiäthylamid 131.  
 — chloridbisobutylamid 172.  
 — chloridbispropylamid 147.  
 Phosphorsäurediäthylester-diäthylamid 131.  
 — diisobutylamid 173.  
 — dimethylamid 87.  
 — dipropylamid 147.  
 Phosphorsäuredibromiddiisobutylamid 173.  
 Phosphorsäuredichlorid-äthylamid 131.  
 — amylinamid 176.  
 — diäthylamid 131.  
 — diamylamid 176.  
 — diisoamylamid 188.  
 — diisobutylamid 173.  
 — dimethylamid 87.  
 — dipropylamid 147.  
 — isobutylamid 172.  
 — methylamid 87.  
 — propylamid 147.  
 Phosphorsäuretris-diäthylamid 131.  
 — dipropylamid 148.  
 — isobutylamid 172.  
 — propylamid 147.  
 Phosphor-Verbindungen 580.  
 Pinakolinnitrimin-äthyläther 572.  
 — methyläther 572.  
 Piperidinsäure 413.  
 Platin-Verbindungen 692.

- Plato-diäthylendiaminchlorid 248.  
 — semidiäthylendiaminchlorid 249.  
 Plumbane 639.  
 pn (Bezeichnung für Propylen-diamin) 257, 258.  
 Poly-aspartide 474.  
 — aspartsäuren 474.  
 — hydroxymercuri-Kohlenwasserstoffe 683.  
 Propanalsulfonsäure 18.  
 Propanarsinsäure 615.  
 Propancarbonsäure-phosphinsäure 597.  
 — sulfonsäure 23.  
 Propan-dicarbonsäuresulfonsäure 26.  
 — diolsulfonsäure 17.  
 — disulfonsäure 12.  
 Propanol-disulfonsäure 16.  
 — quecksilbersalze 686.  
 — sulfonsäure 16.  
 Propanon-phosphinigsäure 594.  
 — sulfonsäure 19.  
 — trisulfonsäure 21.  
 Propan-phosphinigsäure 593, 594.  
 — phosphinsäure 596.  
 — säuresulfonsäure 22.  
 — sulfinsäure 2.  
 — sulfonsäure 7, 8.  
 — sulfonsäureamid 8.  
 — sulfonsäurechlorid 8.  
 — trisulfonsäure 13.  
 Propargyl-amin 228.  
 — dithiocarbamidsäure 229.  
 — isothiocyanat 229.  
 — quecksilberhydroxyd 683.  
 Propensulfonsäure 10.  
 Propenylamin 205.  
 Propenylmagnesiumbromid 668.  
 Propiononitril 107.  
 Propionaldehyd-propylimid 141.  
 — sulfonsäure 18.  
 Propionsäure-diäthylamid 111.  
 — dipropylamid 142.  
 — sulfonsäure 22.  
 Propionyl-diäthylamin 111.  
 — semicarbazinopropionsäureäthylester 558.  
 Propyl-acetalyamin 310.  
 — acetamid 142.  
 Propyläthylpropylcarbin-amin 190.  
 — hydroxylamin 539.  
 Propylallyl-amin 207.  
 — cyanisothioharnstoff 143, 213.  
 — thioharnstoff 212.  
 Propylamin 136.  
 Propylaminchlorphosphin 147.  
 Propylamino-acetal 310.  
 — acetaldehyddiäthylacetal 310.  
 — äthylalkohol 282.  
 — buttersäurenitril 410.  
 — diäthylketon 320.  
 — essigsäure 352.  
 — isopropylalkohol 289.  
 — methanol 141.  
 — methylalkohol 141.  
 — pentanon 320.  
 Propylamin-oxychlorphosphin 147; sekundäres 147.  
 — phosphinoxid 147.  
 — phosphinsulfid, tertiäres 147.  
 — sulfinsäure 146.  
 — sulfochlorphosphin 147.  
 Propylamyl-amin 197.  
 — harnstoff 197.  
 — hydroxylamin 539.  
 Propyl-arsendisulfid 615.  
 — arsin 604.  
 — arsinsäure 615.  
 — benzylnitramin 571.  
 — bisoxoamylamin 320.  
 — borsäure 642.  
 — bromamylcyanamid 177.  
 — butylcarbinamin 197.  
 — butylcarbinharnstoff 197.  
 — butylharnstoff 160.  
 — butylthioharnstoff 161.  
 — butyrylharnstoff 142.  
 Propylcarbamidsäure-äthylester 142.  
 — methylester 142.  
 Propyl-carbylamin 141.  
 — chloramin 145.  
 — cyanaminoessigsäurenitril 365.  
 — diamin 265.  
 — cyanglycinnitril 365.  
 — diacetonalkamin 297.  
 — dichloramin 145.  
 — dichlorphosphin 587.  
 — diisobutylamin 166.  
 — dimethylbutylhydroxylamin 540.  
 — dimethylpropylcarbinhydroxylamin 540.  
 — dithiobiuret 143.  
 — dithiocarbamidsäure 143.  
 Propylen-bisaminocrotonsäureäthylester 261.  
 — bisiminobuttersäureäthylester 261.  
 — diamin 257.  
 — sulfonsäure 10.  
 Propyl-glycin 352.  
 — harnstoff 142.  
 — hydrazin 552.  
 — hydroxylamin 537.  
 Propylidenpropylamin 141.  
 Propylisoamylamin 182.  
 Propyliso-butylamin 165.  
 — cyanid 141.  
 — propylamin 154.  
 — propylnitramin 156.  
 — thiocyanat 145.  
 Propylmagnesium-hydroxyd 663.  
 — jodid, individuelles 664.  
 Propylmethyl-butylamin 178.  
 — butylhydroxylamin 539.  
 — nitramin 568.  
 Propylmonosilan-orthosäure-triäthylester 630.  
 — orthosäuretrichlorid 630.  
 — säure 630.  
 Propyl-nitramin 570.  
 — oxamidsäure 142.  
 — oxychlorphosphin 596.  
 — oxypropylamin 289.  
 — phosphin 587.  
 — phosphinigsäure 593.  
 — phosphinsäure 596.  
 — phosphinsäurediäthylester 596.  
 — phosphinsäuredichlorid 596.  
 — propylnitramin 571.  
 — quecksilberhydroxyd 682.  
 — senföl 145.  
 — siliciumtrichlorid 630.  
 — siliconsäure 630.  
 — sulfochlorphosphin 596.  
 — sulfonsäure 7.  
 — thioharnstoff 142.  
 — thionamidsäure 146.  
 — thiophosphinsäuredichlorid 596.  
 — urethan 142.  
 — urethylan 142.  
 Pseudobutylen-bistrimethylammoniumhydroxyd 265.  
 — diamin 265.  
 Pseudoheptyl-amin 192.  
 — harnstoff 192.  
 Putrescin 264.  
 Pyromethylarsinsäure 614.

## Q.

- Quecksilber-bistribromvinyl 680.  
 — bistrichlorvinyl 680.  
 — diäthyl 679.  
 — dibutyl 679.  
 — diisoamyl 680.  
 — diisobutyl 680.  
 — dimalonsäuretetramethylester 680.  
 — dimethyl 678.  
 — dimethylheptandioljodid 687.  
 — dioctyl 680.  
 — dipropionsäure 680.  
 — dipropyl 679.  
 — Verbindungen 678.

## B.

Rechtsasparaginsäure 471.  
Rhodinamin 227.

## S.

Säureamide N-substituierte  
(Einordnung) 29.  
Salpetersäurealkylamide s.  
unter Nitroalkylaminen,  
z. B. Salpetersäuredi-  
äthylamid unter Nitro-  
diäthylamin.  
Salpetersäurealkylamide s.  
unter Nitroalkylaminen.  
Sarkosin 345.  
Sarkosin-äthylester 346.  
— amid 346.  
— carbonsäure 363.  
— nitril 346.  
— säure 402.  
Schwefelsäure-äthylamid 128.  
— äthylbutylamid 163.  
— bisdiäthylamid 129.  
— bisdimethylamid 84.  
— bismethylamid 83.  
— diäthylamid 128.  
— diisomethylamid 187.  
— dimethylamid 83.  
— dimethylamididiäthylamid  
128.  
— dipropylamid 146.  
— isomethylamid 187.  
Schwefligsäure-äthylamid 128.  
— äthylamid 128.  
— amylamid 176.  
— amylimid 176.  
— bisdiäthylamid 128.  
— dimethylamid 83.  
— isobutylamid 171.  
— isobutylimid 171.  
— methylallylomethylcar-  
binimid 224.  
— propylamid 146.  
— propylimid 146.  
Seleninsäuren 27.  
Selenonsäuren 27.  
Semicarbazid-essigsäure-  
äthylester 558, 557.  
— semicarbazone 554—556.  
Semicarbazino-butansäure-  
äthylester 559.  
— buttersäureäthylester 559.  
— buttersäuresemicarbazid  
559.  
— isobuttersäure 560.  
Semicarbazinoisobuttersäure-  
äthylester 560.  
— amid 560.  
— methylester 560.  
— nitril 560.  
Semicarbazinopropion-säure  
557.  
— säureäthylester 557.

Semicarbazinopropion-säure-  
amid 557.  
— säureiminoäthyläther 558.  
— säuremethylester 557.  
— säurenitril 558.  
— säurepropylester 557.  
Senföl 214.  
Senföle (Definition) 29.  
Senfölessigsäureäthylester  
365.  
Senföl-Probe 30.  
Senfspiritus 217.  
Sepinchlorid 290.  
Serin 505, 511.  
Serinmethylester 506, 512.  
Serylserin 506, 512.  
Silicium-diäthyläther 629.  
— tetraäthyl 625.  
— tetraäthylamin 132.  
— tetraisomyl 626.  
— tetramethyl 625.  
— tetrapropyl 626.  
— triäthylchloräthyl 625.  
— -Verbindungen 625.  
Silico-buttersäure 630.  
Silico-decan 626.  
— essigsäure 629.  
Silicoheptyl-äthyläther 627.  
— alkohol 627.  
— bromid 627.  
— chlorid 627.  
— essigester 627.  
— kohlsäure 627.  
— oxyd 627.  
Silico-isocaprinsäure 630.  
— nonylalkohol 625.  
— propionsäure 629.  
Sinamin 210.  
Sinapolin 209.  
Sinigrinsäures Silber 218.  
Sinkalin 277.  
Stannane 631.  
Stannonsäure 637.  
Stibine 617.  
Stibinigsäuren 621.  
Suberonisoxim, polymeres  
460.  
Sublamin 234.  
Succinamidsäure-äthylureid  
122.  
— methylureid 77.  
Sulphydryl- s. Mercapto-.  
Sulfsäuren 1.  
Sulfo-bernsteinsäure 25.  
— brenzweinsäure 26.  
— buttersäure 23.  
— capronsäure 25.  
— essigsäure 21.  
— essigsäurediäthylester 22.  
— essigsäureureid 22.  
— isobuttersäure 23.  
Sulfoisobuttersäure-dichlorid  
24.  
— dimethylester 24.  
— methylester 24.

Sulfo-isopropylbernsteinsäure  
26.  
— isovaleriansäure 24.  
Sulfonsäuren (Definition) 4.  
Sulfonsäuren 4; Aminoderi-  
vate der — 528.  
Sulfo-propion-säure 22.  
— säurediäthylester 23.  
Sulfurylbisaminovaleriansäure  
419.

## T.

Taurin 528.  
Tauro-betain 530.  
— carbaminsäure 530.  
— cyamin 530.  
Tetraäthyl-äthylendiamin 251.  
— äthylendiaminbischydr-  
oxyäthylat 252.  
— ammoniumhydroxyd 103.  
— arsoniumhydroxyd 603.  
Tetraäthylendiamin-diaquo-  
tetrolkobaltodikobalt-  
salze 247.  
— dioldichromisalze 238.  
Tetraäthylentriamin 249.  
Tetraäthyl-harnstoff 120.  
— hexaäthylentetraammo-  
niumbromid 251.  
— isothioharnstoff 124.  
— methylen-diamin 106.  
— monosilan 625.  
Tetraäthylolammoniumhydr-  
oxyd 285.  
Tetraäthyl-pentaäthylen-  
tetraammoniumbromid  
251.  
— phosphoniumhydroxyd  
584.  
— plumban 639.  
— stannan 632.  
— stiboniumhydroxyd 618.  
— sulfamid 129.  
— tetrazen 579.  
— tetrazon 579.  
— thiuramdisulfid 122.  
— trimethylen-diamin 262.  
— trimethylen-diaminbis-  
hydroxyäthylat 262.  
Tetraäthyl-ammoniumhydr-  
oxyd 238.  
— arsoniumhydroxyd 606.  
Tetrabromäthylendiamin 256.  
Tetrabutyl-ammoniumjodid  
157.  
— arsoniumhydroxyd 605.  
Tetra-carbonsäuren, Amino-  
derivate der — 502, 503.  
— chloräthylendiamin 256.  
Tetradecyl-acetylsulfon-  
säure 10.  
— amin 201.  
— succinamidsäure 201.  
Tetraglycylglycin 378.



- Tetrahydrocitraldisulfon-  
säure 20.  
 Tetraisoamyl-ammonium-  
hydroxyd 183.  
 — harnstoff 186.  
 — monosilan 626.  
 — phosphoniumjodid 588.  
 — stannan 633.  
 Tetraisobutyl-methylendi-  
amin 167.  
 — phosphoniumjodid 588.  
 Tetraisopropyl-arsonium-  
hydroxyd 604.  
 — phosphoniumjodid 587.  
 Tetrakisoxäthyl-äthylendi-  
amin 286.  
 — ammoniumhydroxyd 285.  
 Tetramethyl-äthylendiamin  
250, 271.  
 — äthylendiaminbischydroxy-  
methylat 251.  
 — ammoniumhydroxyd 50.  
 — arsoniumhydroxyd 600.  
 — diaminomethan 54.  
 Tetramethylen-bis(trimethyl-  
ammoniumhydroxyd 265.  
 — diamin 264.  
 — dinitramin 573.  
 — diurethylan 265.  
 Tetramethyl-glutaramid 63.  
 — harnstoff 74.  
 — isothiuramdisulfid 79.  
 — methylendiamin 54.  
 — monosilan 625.  
 — oxalsäuredihydrazid 548.  
 — oxamid 62.  
 — phosphoniumhydroxyd  
581.  
 — plumban 639.  
 — pseudobutylendiaminbis-  
hydroxymethylat 265.  
 — pyrrolidin 224.  
 — pyrrolidinjodmethylat 224.  
 — stannan 631.  
 — stiboniumhydroxyd 617.  
 — succinamid 62.  
 — sulfamid 84.  
 — tetramethylendiamin 265.  
 — tetramethylendiaminbis-  
hydroxymethylat 265.  
 — tetrazen 579.  
 — tetrazon 579.  
 — thiuramdisulfid 76.  
 — thiuramsulfid 76.  
 — trimethylendiamin 262.  
 — trimethylendiaminbischydr-  
oxymethylat 262.  
 Tetraoxy-aminocapronsäure  
522, 523.  
 — Verbindungen, Amino-  
derivate der 304.  
 Tetrapropyl-ammoniumhydr-  
oxyd 140.  
 — arsoniumhydroxyd 604.  
 — harnstoff 144.  
 Tetrapropyl-methylendiamin  
141.  
 — monosilan 626.  
 — stannan 632.  
 — stiboniumhydroxyd 619.  
 — thiuramdisulfid 145.  
 Tetrazen 579.  
 Thallium-Verbindungen 644.  
 Thioäthylamin 287.  
 Thioallophansäure-äthylamid  
116.  
 — methylamid 68.  
 Thioameisensäure-äthylamid  
109.  
 — diäthylamid 109.  
 — dimethylamid 58.  
 Thiobisdiäthylamin 537.  
 Thiocarbaminyl-glycin 360.  
 — glycinäthylester 362.  
 Thiocarbonyldiacetonamin  
324.  
 Thiodiglykolsäurebismethyl-  
ureid 68.  
 Thiodin 213.  
 Thioessigsäureallylamid 209.  
 Thioformyl-äthylamin 109.  
 — diäthylamin 109.  
 — dimethylamin 58.  
 Thiohydantoin-säure 360.  
 — säureäthylester 362.  
 Thiokohlsäure-äthylamid  
117.  
 — äthylamidäthylamid 121.  
 — äthylamidhydrazid 119.  
 — äthylamidhydroxylamid  
118.  
 — äthylesteräthylamid 117.  
 — äthylesterdimethylamid  
75.  
 — äthylimid 123.  
 — amidäthylamid 117.  
 — amiddiäthylamid 121.  
 — amiddimethylamid 75.  
 — amidmethylamid 70.  
 — bisäthylamid 118.  
 — bismethylamid 70.  
 — bismethylhydrazid 549.  
 — chloriddiäthylamid 121.  
 — chloriddimethylamid 75.  
 — dimethylamidäthylamid  
118.  
 Thiokohlsäuremethyl-amid  
70.  
 — amidäthylamid 118.  
 — amiddimethylamid 75.  
 — amidhydrazid 72.  
 — amidhydroxylamid 72.  
 — imid 77.  
 Thiomethylarsinigsäure-  
anhydrid 612.  
 Thionyl-äthylamin 128.  
 — amylamin 176.  
 — diäthylhydrazin 551.  
 — isobutylamin 171.  
 Thionyl-methylallylomethyl-  
carbinamin 224.  
 — methylamin 83.  
 — propylamin 146.  
 Thiooxalsäureamid-äthylamid  
112.  
 — methylamid 61.  
 Thiophosphorsäureäthyl-  
amidbisobutylamid 173.  
 — esterbisdiäthylamid 132.  
 — esterbisdiisobutylamid 148.  
 Thiophosphorsäurediäthyl-  
ester-äthylamid 131.  
 — diäthylamid 132.  
 — dimethylamid 87.  
 — isobutylamid 172.  
 — propylamid 147.  
 Thiophosphorsäuredibromid-  
diäthylamid 132.  
 — diisobutylamid 173.  
 Thiophosphorsäuredichlorid-  
äthylamid 131.  
 — amylamid 176.  
 — diäthylamid 132.  
 — diamylamid 176.  
 — diisoamylamid 188.  
 — diisobutylamid 173.  
 — dimethylamid 87.  
 — dipropylamid 148.  
 — isobutylamid 172.  
 — methylamid 87.  
 — propylamid 147.  
 Thiophosphorsäure-dimethyl-  
esterdiamylamid 176.  
 — trisäthylamid 131.  
 — trisamylamid 176.  
 — trisdiäthylamid 132.  
 — trisobutylamid 173.  
 — triisopropylamid 147.  
 Thiopropionsäure-allylamid  
209.  
 — dibrompropylamid 151.  
 Thiopropylamin 288.  
 Thiosinamin 211.  
 Thiosulfonsäuren (Definition)  
4.  
 Thioureido-essigsäure 360.  
 — essigsäureäthylester 362.  
 — sulfonal 317.  
 tn (Bezeichnung für Trimethyl-  
endiamin) 262.  
 Tri- s. auch Tris-.  
 Triacetalyamin 311.  
 Triaceton-alkadiamin 301.  
 — diamin 325.  
 — dihydroxylamin 541.  
 — dinitrosodihydroxylamin  
574.  
 Triacetonylamintrioxim 317.  
 Triäthyl-acetalylammonium-  
jodid 310.  
 — acetoxyäthylmonosilan  
625.  
 — acetylisothioharnstoff 121.

- Triäthyl-äthylammoniumhydroxyd 309.  
 — äthylaminoäthylphosphoniumhydroxyd 591.  
 — allylammoniumhydroxyd 207.  
 — allylphosphoniumjodid 589.  
 — amin 99.  
 Triäthylaminoäthyl-arsoniumhydroxyd 606.  
 — phosphoniumhydroxyd 590.  
 Triäthyl-aminoxyd 102.  
 — arsin 602.  
 Triäthylarsin-dibromid 609.  
 — dichlorid 609.  
 — dijodid 609.  
 — oxyd 609.  
 — sulfid 609.  
 Triäthyl-azoniumhydroxyd 550.  
 — betain 351.  
 — bismutin 622.  
 — biuret 125.  
 — bleihydroxyd 640.  
 Triäthylbromäthyl-ammoniumhydroxyd 135.  
 — arsoniumhydroxyd 604.  
 — phosphoniumhydroxyd 587.  
 Triäthyl-bromallylammoniumhydroxyd 220.  
 — brompropylammoniumhydroxyd 149.  
 — carbäthoxymethylphosphoniumchlorid 590.  
 — carbinamin 195; vgl. 734.  
 — carbinharnstoff 195.  
 — carbinhydroxylamin 540.  
 — carboxymethylphosphoniumhydroxyd 590.  
 — cetylammmoniumjodid 202.  
 — chloräthylmonosilan 625.  
 — chloräthylphosphoniumchlorid 586.  
 — chlorallylammoniumchlorid 219.  
 — cyanäthylammoniumjodid 393.  
 — diäthylaminoäthylphosphoniumhydroxyd 591.  
 — diäthylentriamin 256.  
 — dibrompropylammoniumhydroxyd 150.  
 — dioxypropylammoniumhydroxyd 303.  
 Triäthylen-diamin 249.  
 — diaminchromisalz 234.  
 — diaminkobaltisalz 240.  
 — tetraamin 255.  
 — triamin 249.  
 Triäthyl-guanidin 123.  
 — harnstoff 120.  
 Triäthyl-hydrazoniumhydroxyd 550.  
 — isoamylammoniumhydroxyd 182.  
 — isoamylphosphoniumhydroxyd 588.  
 — isothioharnstoff 124.  
 — methylaminoäthylphosphoniumhydroxyd 591.  
 — monosilan 625.  
 — monosilanol 627.  
 Triäthylmonosilanol-acetat 627.  
 — äthyläther 627.  
 Triäthylmonosilyl-acetat 627.  
 — äthyläther 627.  
 — bromid 627.  
 — chlorid 627.  
 — kohlsäure 627.  
 Triäthylolamin 285.  
 Triäthyl-oxamid 113.  
 — oxamin 102.  
 Triäthylloxyäthyl-ammoniumhydroxyd 282.  
 — monosilan 625.  
 — phosphoniumhydroxyd 590.  
 Triäthylphosphin 582.  
 Triäthylphosphin-oxyd 592.  
 — selenid 592.  
 — sulfid 592.  
 — sulfidjodmethylat 592.  
 Triäthylpropyl-ammoniumhydroxyd 138.  
 — phosphoniumchlorid 587.  
 — stannan 632.  
 Triäthylsilicium-bromid 627.  
 — chlorid 627.  
 Triäthyl-silicol 627.  
 — stibin 618.  
 Triäthylstibin-dibromid 620.  
 — dichlorid 620.  
 — dijodid 620.  
 — oxyd 620.  
 — selenid 620.  
 — sulfid 620.  
 Triäthyl-thioharnstoff 121.  
 — triäthylentriamin 251.  
 Triäthylvinyl-ammoniumchlorid 205.  
 — arsoniumhydroxyd 606.  
 — phosphoniumhydroxyd 589.  
 Triäthyl-wismutsulfid 623.  
 — zinnäthylat 634.  
 — zinnhydroxyd 633.  
 Triäthylamin 208.  
 Triamin 274.  
 Triamino-propan 274.  
 — triäthylamin 256.  
 Triamylamin 179.  
 Triazene 578.  
 Tribrom-aminopropan 151.  
 — propylamin 151.  
 Tributylamin 157.  
 Tricarbonsäuren, Aminoderivate der — 501, 502.  
 Tricetylamin 202.  
 Trichlor-acetyläthylendiamin 253.  
 — äthylharnstoff 127.  
 — äthylmonosilan 630.  
 — aminobuttersäure 413.  
 Trichlorcarbäthoxyamino-äthylmalonsäurediäthylester 495.  
 — propandicarbonsäurediäthylester 495.  
 Trichlordimethylacetamid 59.  
 Trichloressigsäure-äthylamid 110.  
 — allylamid 208.  
 — diäthylamid 110.  
 — dimethylamid 59.  
 — methylamid 58.  
 Trichlor-heptansulfonsäure 9.  
 — isoamylmonosilan 630.  
 — methylacetamid 58.  
 — methylharnstoff 82.  
 — oxyäthyl-diisopropylharnstoff 155.  
 — oxyäthyl-dipropylharnstoff 144.  
 — propylmonosilan 630.  
 Tridecyl-amin 201.  
 — carbamidsäuremethylester 201.  
 — myristylharnstoff 201.  
 — urethylan 201.  
 Triglycylglycin 377.  
 Triglycylglycin-äthylester 377.  
 — amid 377.  
 — carbonsäure 378.  
 — hydrazid 379.  
 — methylester 377.  
 Triglykolamidsäure 369.  
 Triglykolamidsäure-triäthylester 370.  
 — triamid 370.  
 — trimethylester 370.  
 — trinitril 370.  
 Tri-heptylamin 193.  
 — heptylamin 188.  
 Triisoamyl-amin 183.  
 — bismutin 622.  
 — bleihydroxyd 640.  
 — harnstoff 186.  
 — monosilan 626.  
 — monosilanol 628.  
 — monosilylbromid 628.  
 — phosphin 588.  
 — phosphinoxid 593.  
 — silicumbromid 628.  
 — silicol 628.  
 — stibin 619.  
 — stibindibromid 621.  
 — stibindichlorid 621.  
 — stibindijodid 621.  
 — zinnhydroxyd 634.  
 Triisobutylamin 166.

- Triisobutyl-bismutin 622.  
 — monosilan 626.  
 — monosilylbromid 628.  
 — phosphin 588.  
 — siliciumbromid 628.  
 — zinnhydroxyd 634.  
 Triisohexylamin 192.  
 Triisopropyl-phosphin 587.  
 — zinnhydroxyd 634.  
 Trimethyl-acetetylammoniumhydroxyd 309.  
 — acetonylammoniumhydroxyd 315.  
 — acetoximinopropylammoniumchlorid 315.  
 — acetoxyäthylammoniumhydroxyd 281.  
 — acetylenylammoniumhydroxyd 228.  
 — äthoxyäthylammoniumhydroxyd 281.  
 — äthoxymethylammoniumchlorid 55.  
 — äthylalammoniumhydroxyd 309.  
 — äthylammoniumhydroxyd 95.  
 — äthylarsoniumjodid 602.  
 — äthylenbistrimethylammoniumhydroxyd 268.  
 — äthylphosphoniumhydroxyd 582.  
 — äthylstannan 632.  
 — allyläthylammoniumhydroxyd 222.  
 — allylammoniumhydroxyd 206.  
 — allylometethylammoniumhydroxyd 221.  
 — allylthioharnstoff 214.  
 — amin 43.  
 — amindicarbonsäure 367.  
 — aminopropylammoniumchlorid 260.  
 — aminoxyd 49.  
 — amintricarbonsäure 369.  
 — arsin 600.  
 — arsindibromid 608.  
 — arsinoxyd 608.  
 — arsinsulfid 609.  
 — azoniumhydroxyd 548.  
 — betain 348.  
 — bismutin 622.  
 — biuret 79.  
 — bleihydroxyd 639.  
 Trimethylbrom-acetonylammoniumbromid 315.  
 — äthylammoniumhydroxyd 134.  
 — äthylphosphoniumhydroxyd 587.  
 — allylammoniumhydroxyd 219.  
 — dimethylvinylammoniumhydroxyd 57.  
 Trimethylbrom-methylammoniumhydroxyd 55.  
 — propylammoniumhydroxyd 149.  
 — vinylammoniumhydroxyd 205.  
 Trimethyl-carbäthoxymethylammoniumchlorid 349.  
 — carbinamin 173.  
 — carbomethoxymethylammoniumhydroxyd 348.  
 Trimethylcarboxymethylammoniumhydroxyd 346.  
 — phosphoniumhydroxyd 590.  
 Trimethylchlor-äthylammoniumchlorid 134, 205.  
 — oxyäthylammoniumchlorid 204.  
 — oxypropylammoniumhydroxyd 288, 290.  
 — propylammoniumchlorid 148.  
 Trimethyl-crotyläthylammoniumjodid 224.  
 — cyanmethylammoniumbromid 349.  
 — diacetonalckammoniumhydroxyd 297.  
 — diacetoxypropylammoniumhydroxyd 302.  
 Trimethyldibrom-äthylammoniumhydroxyd 56.  
 — dimethylpropylammoniumbromid 56.  
 — isobutylammoniumhydroxyd 56.  
 — propylammoniumhydroxyd 150.  
 — propylthioharnstoff 151.  
 Trimethyl-dicarbäthoxybutylammoniumbromid 496.  
 — dicarbaminyltrimethylen-diamin 271.  
 — diiodpropylammoniumjodid 152.  
 — dimethylallylcarbinammoniumhydroxyd 225.  
 — dimethylvinylammoniumhydroxyd 221.  
 — dioxyäthylammoniumchlorid 57.  
 — dioxypropylammoniumhydroxyd 302.  
 Trimethylen-asparagin, polymolekulares 479.  
 — bisträthylammoniumhydroxyd 262.  
 — bistrimethylammoniumhydroxyd 262.  
 — diamin 261.  
 — diharnstoff 263.  
 — dinitramin 573.  
 — disulfonsäure 12.  
 — diurethan 263.  
 Trimethylendiurethylan 263.  
 Trimethyllessigsäure-äthylamid 111.  
 — diäthylamid 111.  
 — dimethylamid 59.  
 — isopropylamid 154.  
 — methylamid 59.  
 Trimethyl-guanidin 77.  
 — harnstoff 74.  
 — heptylamin 199.  
 — hexylamin 199.  
 — hydrazoniumhydroxyd 548.  
 — isoamylammoniumhydroxyd 181.  
 — isoamylphosphoniumhydroxyd 588.  
 — isobutylammoniumhydroxyd 164.  
 — isoharnstoff 74.  
 — isopropenylammoniumhydroxyd 220.  
 — isopropylammoniumhydroxyd 153.  
 — jodäthylammoniumhydroxyd 135.  
 — jodmethylammoniumhydroxyd 55.  
 — jodoxypropylammoniumhydroxyd 291.  
 — jodpropylammoniumhydroxyd 152.  
 — methoxyäthylammoniumhydroxyd 281.  
 — methoxymethylammoniumhydroxyd 54.  
 — methylallylomethylcarbinammoniumhydroxyd 224.  
 — neurin 223.  
 — octylammoniumjodid 196.  
 — oxamid 62.  
 — oxamin 49.  
 — oximinopropylammoniumchlorid 315.  
 — oxyäthylammoniumhydroxyd 277.  
 — oxyäthylphosphoniumchlorid 590.  
 — oxydimethylbutylammoniumhydroxyd 296.  
 — oxydimethylisoamylammoniumhydroxyd 299.  
 — oxyisobutylbutylammoniumhydroxyd 300.  
 — oxyisopropylbutylammoniumhydroxyd 299.  
 — oxymethylammoniumhydroxyd 54.  
 — oxymethylbutylammoniumhydroxyd 294.  
 — oxypropylammoniumhydroxyd 288, 289.  
 — phosphin 580.  
 — phosphinoxid 591.  
 — phosphinselenid 591.

Trimethyl-phosphinsulfid 591.  
 — piperidiniumhydroxyd 222.  
 — platihydroxyd 692.  
 — propenylammoniumhydr-  
 oxyd 220.  
 — propylammoniumhydr-  
 oxyd 138.  
 — propylstannan 632.  
 — pyrrolidiniumhydroxyd  
 221.  
 — stibin 617.  
 Trimethylstibin-dibromid 620.  
 — dichlorid 619.  
 — diiodid 620.  
 — oxyd 619.  
 — sulfid 620.  
 Trimethyl-taurin 530.  
 — tetrabromäthylammo-  
 niumbromid 59.  
 — thioharnstoff 75.  
 — thiozinaminidibromid 151.  
 — tribromäthylammonium-  
 bromid 56.  
 — tribrompropylammonium-  
 bromid 152.  
 — trimethylallylammonium-  
 hydroxyd 224.  
 — trimethylendiamin 270.  
 — trimethylvinylammonium-  
 hydroxyd 223.  
 — trisulfimid 84.  
 — vinylammoniumhydroxyd  
 203.  
 — vinylbutylammonium-  
 hydroxyd 224.  
 — vinyloxyäthylammonium-  
 hydroxyd 281.  
 — zinnäthylat 633.  
 — zinnhydroxyd 633.  
 Trinitro-propionaldehydme-  
 thylimid 56.  
 — propylidenmethylamin 56.  
 Trioctylamin 196, 197.  
 Trioxybutyl-amin 303.  
 — hydroxylamin 541.  
 — nitrosohydroxylamin 574.  
 Trioxytriäthylamin 285.  
 Trioxy-Verbindungen, Amino-  
 derivate 303; Hydroxyl-  
 aminoderivate 541.  
 Tripropyl-äthylalammonium-  
 chlorid 310.  
 — amin 139.  
 — aminoxyd 140.  
 — arsin 604.  
 — arsinoxyd 610.  
 — betain 353.  
 — dioxypropylammonium-  
 hydroxyd 303.  
 — monosilan 626.  
 — monosilanol 627.  
 — monosilanolacetat 628.  
 — monosilylacetat 628.  
 — monosilylbromid 628.  
 — phosphinoxyd 592.

Tripropyl-siliciumbromid 628.  
 — silicol 627.  
 — zinnhydroxyd 634.  
 Tris-acetoxymethylcarbin-  
 amin 304.  
 — acetylacetonylmonosilanol  
 628.  
 — aminoäthylamin 256.  
 — carbäthoxyaminopropan  
 274.  
 — chloroxypropylamin 291.  
 — cyanäthylamin 399.  
 — cyanwasserstoff 470.  
 — diäthoxyäthylamin 311.  
 — diäthoxypropylamin 313.  
 — methylheptylamin 197.  
 — oximinopropylamin 317.  
 — oxyäthylamin 285.  
 — oxymethylcarbinamin 303.  
 Trisulfimidtrismethyläther 84.  
 Trisulfonsäuren 13.

## U.

Undecenylamin 228.  
 Undecyl-acetamid 199.  
 — amin 199, 200.  
 — carbamidsäuremethylester  
 200.  
 Undecylensäure-dimethyl-  
 amid 60.  
 — methylamid 60.  
 Undecyl-laurylharnstoff 200.  
 — senfö 200.  
 — urethylan 200.  
 Unterbromigsäuredimethyl-  
 amid 82.  
 Unterchlorigsäure-äthylamid  
 126.  
 — äthylisoamylamid 187.  
 — butylamid 158.  
 — diäthylamid 127.  
 — dibutylamid 158.  
 — diisoamylamid 187.  
 — diisobutylamid 171.  
 — dimethylamid 82.  
 — dipropylamid 145.  
 — isoamylamid 187.  
 — isobutylamid 171.  
 — methylamid 82.  
 — propylamid 145.  
 Unterjodigsäuredimethyl-  
 amid 83.  
 Ureido-acetal 311.  
 — acetaldehyddiäthylacetal  
 311.  
 — acetylglycinamid 376.  
 — äthansulfonsäure 530.  
 — bernsteinsäure 482.  
 — bernsteinsäureamid 482.  
 — buttersäure 410.  
 — essigsäure 359.  
 Ureidoessigsäure-äthylester  
 361.  
 — amid 362.

Ureidoessigsäure-nitril 363.  
 — ureid 362.  
 Ureido-glutarsäure 492  
 — isobuttersäure 416.  
 — isobutyllessigsäure 443,  
 452.  
 — isobutyllessigsäureäthyl-  
 ester 452.  
 — isovaleriansäure 431.  
 — malonsäure 471.  
 — methylvaleriansäureäthyl-  
 ester 457.  
 — propansulfonsäure 532.  
 — propionaldehyddiäthyl-  
 acetal 314.  
 — propionsäure 396, 404.  
 Ureidopropionsäure-äthylester  
 397.  
 — amid 397.  
 — methylester 404.  
 — nitril 398.  
 Ureidosulfonal 317.  
 Urethane, N-substituierte  
 (Einordnung) 29.  
 Urethan-essigsäure 358.  
 — essigsäureäthylester 361.  
 Urethylan-essigsäure 358.  
 — essigsäureäthylester 361.

## V.

Valin 427, 429, 430.  
 Valin-äthylester 430.  
 — amid 430.  
 — carbonsäureamid 431.  
 — nitril 431.  
 Valyl-alanin 431.  
 — glycin 428, 430.  
 — valin 429  
 Verbindung  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{ClSe}$  27.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$  598.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OHg}$  684.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{S}$  13.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{Sn}$  637.  
 —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{BrHg})_2$  685.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Hg}_2$  36.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{ClSe}$  27.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2\text{HgK}$  688.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NBr}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}_2$   
 152.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$  314.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$  121.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$  175.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{S}_2$  19.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  69.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{I}$  52.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONCl}$  43.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONCl}_2$  250, 253.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Hg}_2$  91.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONCl}_2\text{P}$  110.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2\text{AsHg}_2$  616.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONBrHg}$  686.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$  674.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$  425.  
 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_4$  73.

Verbindung  $C_6H_{13}ON$  295.

- $C_6H_{12}O_2N$  280.
- $C_6H_4ONCl_2$  206.
- $C_6H_{11}O_2N_2Cl_2$  74.
- $C_6H_{10}N_2$  314.
- $C_6H_9N_2$  250.
- $(C_6H_{12}N)_x$  189.
- $C_6H_{11}N_2$  149.
- $C_6H_5ON$  437.
- $C_6H_5NS$  223.
- $C_6H_{10}O_2N_2$  486.
- $C_6H_{10}N_2Br_4$  oder  $C_3H_4NBr_2$  152.
- $C_6H_{10}N_2S$  416.
- $C_6H_{10}N_4S$  250.
- $C_6H_{11}O_2N$  oder  $C_6H_{12}ON_2$  151.
- $C_6H_{11}O_4N_5$  374.
- $C_6H_{12}ON_2$  oder  $C_6H_{11}O_2N$  151.
- $C_6H_{12}O_2Hg_2$  686.
- $C_6H_{12}N_2S$  223.
- $C_6H_{12}ON$  150.
- $C_6H_{14}O_2S_2$  19, 20.
- $C_6H_{15}ON$  295.
- $C_6H_{15}O_2N$  41.
- $C_6H_{16}ON_2$  260.
- $C_6H_8O_2N_2Br_2$  255.
- $C_6H_{12}ONBr$  150.
- $C_6H_{15}ONCl$  315.
- $C_6H_{15}O_2ClS_2$  8.
- $C_6H_{15}O_2NS_2$  2.
- $(C_6H_{14}N)_x$  267.
- $(C_6H_{15}N)_x$  194.
- $C_6H_8O_2Hg_2$  688.
- $C_6H_{12}O_2N_4$  57.
- $C_6H_{14}O_2N_4$  122.
- $C_6H_{16}O_2N_2$  81.
- $C_6H_{12}OSP$  586.
- $C_6H_{12}O_2$  304.
- $C_6H_{14}N_2$  109.
- $C_6H_{16}N_2$  250.
- $C_6H_{12}O_2N_4$  57.
- $C_6H_{14}ON_2$  252.
- $C_6H_{14}O_2N_2$  560.
- $C_6H_{12}O_2N$  521.
- $C_6H_{12}N_2Cl$  110.
- $C_6H_{16}O_2N_2$  523.
- $C_6H_{16}O_2N_2$  561.
- $C_6H_7S_2P$  586.
- $(C_6H_{12}ON)_x$  189.
- $C_6H_{12}O_2N$  41.
- $C_6H_{20}N_2S_4$  94.
- $C_6H_{22}OAs_2 + 4HgCl_2$  602.
- $C_6H_{24}O_2As_2 + KNO_3$  602.

Verbindung  $C_6H_{12}IS_2P$  586.

- $C_6H_{12}OI_2As_2$  602.
- $C_6H_{12}O_2SAs_2$  602.
- $C_6H_{12}OCl_2As_2Hg_2$  602.
- $C_6H_{24}O_2NAs_2K$  602.
- $C_6H_{10}O_2N_2$  94.
- $C_6H_{10}O_2N_2$  527.
- $C_6H_{12}O_2N_2$  343.
- $C_6H_{16}O_2N_2$  343.
- $C_6H_{12}ON$  151.
- $(C_6H_{20}NI)_x$  194.
- $C_6H_{20}O_2N_2$  108.
- $C_6H_{12}O_2NCl$  291.
- $C_{10}H_{11}N$  226.
- $C_{10}H_{11}N_2$  99.
- $C_{10}H_{11}O_2N$  522.
- $C_{10}H_{14}O_2N_2$  361.
- $C_{10}H_{16}O_2N_2$  481.
- $(C_{10}H_{12}O_2N_2)_n$  450.
- $C_{10}H_{19}N_2Cl$  109.
- $C_{10}H_{20}O_2N_2$  521.
- $C_{10}H_{21}ON$  102.
- $C_{10}H_{23}O_2S_2$  20.
- $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$  250.
- $C_{10}H_{20}NSP$  585.
- $C_{11}H_{16}O_2N_2$  528.
- $C_{11}H_{24}N_2I_2Bi_2$  54.
- $C_{12}H_{22}Si$  626.
- $C_{12}H_{28}N_2$  94.
- $C_{12}H_{20}O_2N_2$  497.
- $C_{12}H_{22}N_2I_2$  108.
- $C_{12}H_{26}N_2S_2$  125.
- $(C_{12}H_{20}ON)_x$  262.
- $C_{12}H_{16}O_2SHg_2$  689.
- $C_{12}H_{27}O_2N_2Cl_2$  291.
- $C_{12}H_{21}O_2ClS_2$  8.
- $C_{12}H_{22}O_2N_2$  108.
- $C_{12}H_{22}N_2S_2$  125.
- $C_{14}H_{20}O_2N_2$  527.
- $C_{14}H_{27}O_2N$  126.
- $C_{17}H_{40}O_2N_2$  343.
- $C_{18}H_{26}O_2Hg_2$  681.
- $C_{24}H_{20}O_2N_2$  522.

## Vinylamin 203.

## Vinylendiurethan 273.

## Vinyl-quecksilberhydroxyd 683.

## — sulfonsäure 9.

## W.

## Wismut-triäthyl 622.

- triisoamyl 622.
- triisobutyl 622.

## Wismut-trimethyl 622.

- -Verbindungen 622.

## X.

## Xylamin 305.

## Z.

## Zink-äthyl 672.

- bisäthylamid 91.
- bisdiäthylamid 97.
- diäthyl 672.
- diisoamyl 676.
- diisobutyl 676.
- diisopropyl 675.
- dimethyl 671.
- dipropyl 675.
- isoamyl 676.
- isobutyl 676.
- isopropyl 675.
- methyl 671.
- propyl 675.
- -Verbindungen 671.

## Zinn-diäthyl 631.

- diäthyl oxyd 635.
- diisoamyl oxyd 636.
- diisobutyl oxyd 636.
- diisopropyl oxyd 636.
- dimethyläthylpropyl 632.
- dimethyldiäthyl 632.
- dimethyloxyd 635.
- dipropyl oxyd 636.
- methyläthylpropyl 632.
- methyläthylpropyljodid 634.
- methylsäure 637.
- methyltriäthyl 632.
- tetraäthyl 632.
- tetraisoamyl 633.
- tetramethyl 631.
- tetrapropyl 632.
- triäthyl 638.
- triäthylhydroxyd 633.
- triäthylpropyl 632.
- triisoamylhydroxyd 634.
- triisobutylhydroxyd 634.
- triisopropylhydroxyd 634.
- trimethyläthyl 632.
- trimethylhydroxyd 633.
- trimethylpropyl 632.
- tripropylhydroxyd 634.
- -Verbindungen 631.

## Zweiwertige Amine 229.

# Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

## Zu Band I.

(Siehe auch Bd. I, S. 983, Bd. II, S. 919 und Bd. III, S. 937.)

Seite	79	Zeile	9 v. u. streiche: „Brompikrin“.
„	79	„	6 v. u. streiche: „Jodpikrin“.
„	85	„	21 v. o. statt: „(vgl. KRAUS, A. 212, 251)“ lies: „(vgl. KRAUT, RHOUSSO-POULOS, F. MEYER, A. 212, 251)“.
„	133	„	4–5 v. o. ersetze den Passus: „Bei der Einw. von Na auf $\epsilon$ -Jodamyl-phenyl-äther, neben 1.4-Dijodpentan und vorwiegend 1.10-Diphenoxy-decan“ durch den folgenden: „Bei der Einw. von Natrium auf [ $\epsilon$ -Jod-amyl]-phenyl-äther in Äther entsteht neben 1.10-Diphenoxy-decan ein Gemisch von n-Amyl-phenyl-äther und $\epsilon$ -Phenoxy- $\alpha$ -amylen, das beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° n-Amyljodid und 1.4-Dijod-pentan liefert“.
„	149	„	4 v. o. statt: „CHBr“ lies: „CH <sub>2</sub> Br“.
„	149	„	4 v. o. statt: „2-Methyl-pentadien-(2.4)“ lies: „2-Methyl-pentadien-(4.1)“.
„	150	„	18 v. u. statt: „tert.-Butyljodid“ lies: „Isobutyljodid“.
„	365	„	6 v. o. statt: „Kp <sub>73</sub> : 161,8° (W.)“ lies: „Kp <sub>73</sub> : 161,8° (H.)“.
„	366	„	13 v. o. statt: „C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·MgI“ lies: „CH <sub>3</sub> ·MgI“.
„	383	„	12–13 v. o. streiche die Worte: „sowie den Kohlenwasserstoff (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (W., SCHIFF, J. pr. [2] 41, 524)“.
„	392	„	4 v. o. statt: „Isobutyl-sek.-isoamyl-äther“ lies: „Isobutyl-[chlor-sek.-isoamyl]-äther“.
„	404	„	20 v. u. statt: „Tetraisoamylester der Orthophosphorsäure“ lies: „Tetraisoamylester der Orthokieselsäure“.
„	483	„	18 v. o. statt: „B. 20 Ref.“ lies: „B. 21 Ref.“.
„	580	„	4–3 v. u. statt: „CH <sub>3</sub> ·O·CH <sub>2</sub> ·CH(CO <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )“ lies: „CH <sub>3</sub> ·O·CH <sub>2</sub> ·CH(CO <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> “.
„	640	„	6 v. o. hinter: „590“ schalte ein: „; MULDER, J. 1864, 329“.
„	796	„	6 v. u. statt: „Tetrakis-[ $\beta$ . $\beta$ . $\epsilon$ . $\epsilon$ -äthylthio]- $\zeta$ -methyl-heptan“ lies: „ $\beta$ . $\beta$ . $\epsilon$ . $\epsilon$ -Tetrakis-[äthylthio]- $\zeta$ -methyl-heptan“.
„	796	„	3 v. u. statt: „Tetrakis-[ $\beta$ . $\beta$ . $\epsilon$ . $\epsilon$ -äthylsulfon]- $\zeta$ -methyl-heptan“ lies: „ $\beta$ . $\beta$ . $\epsilon$ . $\epsilon$ -Tetrakis-[äthylsulfon]- $\zeta$ -methyl-heptan“.
„	904	„	15 v. u. statt: „C. 1908 II, 158“ lies: „C. 1908 II, 1583“.
„	915	„	18 v. u. statt: „s. S. 946“ lies: „s. S. 916“.
„	947	Spalte 1	nach „(Äthylendi)-hydroxylamin 470“ füge hinzu „; 761“.
„	951	„	1 bei: „(Brom)-pikrin 77, 79“ streiche: „79“.
„	964	„	1 nach: „(Isobutyl)-chlorid 124“ schalte ein: „-chlorisoamyläther 392“.
„	964	„	2 streiche: „(Isobutyl)-isoamyläther 392“.
„	965	„	3 streiche: „(Jod)-pikrin 79“.

## Zu Band II.

(Siehe auch Bd. II, S. 920 und Bd. III, S. 937.)

Seite	378	Zeile	3. v o. statt: „J. pr. [1] 65,“ lies: „J. pr. [1] 66,“.
„	416	„	29 v. u. streiche: „F: 94°“.
„	817	„	22–23 v. o. statt: „den Harnstoff C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (NH·CO·NH <sub>2</sub> )“ lies: „einen Harnstoff“.
„	831	nach Zeile	27 v. o. schalte ein: „26. Tricarbonsäure C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> aus Santonin-säure s. bei dieser, Syst. No. 1407“.
„	844	„	30 v. o. schalte ein: „26. Tricarbonsäuren C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> aus Santonin-säure s. bei dieser, Syst. No. 1407“.
„	872	„	23 v. o. schalte ein: „9. Tetracarbonsäure C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> aus Santonin-säure s. bei dieser, Syst. No. 1407“.

## Zu Band III.

(Siehe auch Bd. III, S. 938.)

Seite 10, Textzeile 4 v. u. statt: „Syst. No. 106“ lies: „Syst. No. 1061“.  
 „ 896 Spalte 1 nach: „(Bis)-iminoäthyladipinsäurediäthylester 846“ füge hinzu:  
 „Bisiminoaminomethyl-diselenid 227  
 — — — — — disulfid 194“.

## Zu Band IV.

Seite 85 Zeile 10 v. u. statt: „Dimethylnitroamin“ lies: „Dimethylnitramin“.  
 „ 195 „ 14 v. u. nach „ $C_7H_{17}N = (C_2H_5)_2C \cdot NH_2$ “ füge hinzu: „B. Durch Reduktion von 3-Nitro-3-äthyl-pentan mit Zinn und Salzsäure (Bewad, B. 26, 137; J. pr. [2] 48, 377). Durch Reduktion von 3-Hydroxylamino-3-äthyl-pentan (S. 540) mit Zink und Schwefelsäure (B., H. 32, 531; J. pr. [2] 63, 237). —  $C_7H_{17}N + HCl$ . Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 260°. —  $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ . Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei etwa 190°“.

# Literatur-Register der organischen Chemie

geordnet nach M. M. Richters Formelsystem

Herausgegeben von der

Deutschen Chemischen Gesellschaft

redigiert von

Robert Stelzner

Dritter Band

umfassend die Literatur-Jahre  
1914 und 1915.

Preis M. 480,—; geb. M. 513,—.  
Auslandspreis \$ 28; geb. \$ 30.

Inhaltsverzeichnis:

Vorwort.

Verzeichnis der im Text gebrauchten Abkürzungen.

Bitte an die Autoren.

R. Stelzner und Hedw. Kuh: Nomenklatur-Fragen: I. Über eine vereinfachte Bezeichnungswiese von Kohlenstoff-Resten. — II. Materialien zur Nomenklatur und Bezifferung cyclischer Systeme.

Vorbemerkungen. — I. Nomenklatur und Bezifferung acyclischer Systeme. — Vereinfachung der Bezeichnung von Kohlenwasserstoff-Resten. — Anhängen von Funktionsbezeichnungen an den unveränderten Namen des Stammkörpers. — Bezifferung der Namen für die acyclischen Kohlenwasserstoffe, deren Reste und Derivate. — Kohlenwasserstoff-Reste als Seitenketten cyclischer Verbindungen.

II. Nomenklatur und Bezifferung cyclischer Systeme. — A. Einkernige Systeme. — B. Miteinander vereinigte Ringsysteme. — Verknüpfung und Verkettung von Ringsystemen. — Kondensation von Ringsystemen (Spiran-Bildung, *ortho*- und *peri*-Anellierung, *exo*- und *endo*-polycyclische Systeme, reelle und virtuelle oder Valenzbrücken, Polymerisation ungesättigter cyclischer Systeme und Reste). — Rangordnung der Ringsysteme. — Substitutions- und Deckungsprinzip bei der Namenbildung für Spirane und anellierte Systeme. — Anelland und Stammkörper. — Einzelheiten bezüglich Nomenklatur und Bezifferung: der Spirane; der 2-kernigen Ringsysteme; der 3-kernigen Ringsysteme; der 4-kernigen Ringsysteme; der 5- und mehrkernigen Ringsysteme; der *endo*-polycyclischen Systeme; der durch Polymerisation von ungesättigten cyclischen Gebilden oder Resten entstandenen Systeme. — Außen- oder Kranz- und genetische Bezifferung.

Formel-Register über die Literatur der organischen Chemie in den Jahren 1914 und 1915.

Nachträge und Berichtigungen.

Alphabetisches Verzeichnis von Stammkörper- und Trivialnamen mit den dazugehörigen Bruttoformeln.



**Biochemisches Handlexikon.** Unter Mitarbeit von hervorragenden Fachgelehrten herausgegeben von Prof. Dr. Emil Abderhalden, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Halle a. S. In 10 Bänden. Ausführlicher Prospekt mit Probeseiten steht auf Wunsch gern zur Verfügung.

---

**Handbuch der experimentellen Pharmakologie.** Unter Mitwirkung bedeutender Fachgelehrter herausgegeben von A. Heffter, Professor der Pharmakologie an der Universität Berlin. In drei Bänden. Zuerst erschien: Zweiter Band: 1. Hälfte. 598 Seiten mit 98 Textabbildungen. 1920. Preis M. 48,—

---

**Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente.** (1884—1908.) Von Emil Fischer. 1909. Preis M. 22,—; gebunden M. 24,—

---

**Untersuchungen über Kohlenhydrate.** Von Prof. Dr. Emil Fischer, Exzellenz, Wirkl. Geh. Rat. Band II. (Gesammelte Schriften aus dem Nachlaß Emil Fischers.) Herausgegeben von Dr. Max Bergmann, Privatdozent an der Universität Berlin. Mit 8 Textfiguren. Erscheint Ende 1921.

---

**Festschrift der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften** zu ihrem zehnjährigen Jubiläum dargebracht von ihren Instituten. Mit 19 Textabbildungen und einer Tafel. 1921. Preis M. 100,—; gebunden M. 180,—

---

**Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure.** Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München. Sieben Abhandlungen von Richard Willstätter und Arthur Stoll. Mit 16 Textfiguren und einer Tafel. 1918. Preis M. 28,—

---

**Untersuchungen über Chlorophyll.** Methoden und Ergebnisse. Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie. Von Professor Dr. Richard Willstätter, Mitglied des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, und Dr. Arthur Stoll, Assistent des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie. Mit 16 Textfiguren und 11 Tafeln. 1913. Preis M. 18,—

---

**Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen.** (1903—1916.) Von Carl Dietrich Harries. Mit 18 Textfiguren. 1916. Preis M. 24,—; gebunden M. 27,80

---

**Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten.** Von Carl Dietrich Harries. Mit 9 Textfiguren. 1919. Preis M. 24,—; gebunden M. 34,—

---

**Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.** Vierte, umgearbeitete und vermehrte Auflage unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrter und mit Unterstützung der Preussischen Akademie der Wissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. Richard Börnstein, Berlin, und Prof. Dr. Walther A. Roth, Greifswald. Unveränderter Neudruck. 1920. In Moleskin gebunden Preis M. 360,—

---





**Indian Agricultural Research Institute (Pusa)**  
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before .....

Return Date	Return Date